

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ELIANA LEAL FERREIRA HELLVIG

ESTUDO SOBRE A INOVAÇÃO, PATENTES CONCEDIDAS DE POLIPROPILENO E
POLIETILENOS VERDES NO PERÍODO DE 1999 A 2017 E SUA RELAÇÃO COM A
DESCARBONIZAÇÃO DO MEIO AMBIENTE: O CASO BRASKEM

CURITIBA

2019

ELIANA LEAL FERREIRA HELLVIG

ESTUDO SOBRE A INOVAÇÃO, PATENTES CONCEDIDAS DE
POLIPROPILENO E POLIETILENOS VERDES NO PERÍODO DE 1999 A 2017 E
SUA RELAÇÃO COM A DESCARBONIZAÇÃO DO MEIO AMBIENTE: O CASO
BRASKEM

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Engenharia Mecânica - Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de concentração Manufatura.

Orientadora: Prof.^a Dra. Thais H. Sydenstricker Flores-Sahagun

CURITIBA

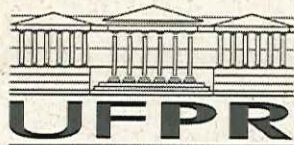
2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

- H477e Hellvig, Eliana Leal Ferreira
Estudo sobre a inovação, patentes concedidas de polipropileno e polietilenos verdes no período de 1999 a 2017 e sua relação com a descarbonização do meio ambiente: o caso Braskem [recurso eletrônico] / Eliana Leal Ferreira Hellvig – Curitiba, 2019.
- Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica.
Orientadora: Profª. Thais H. Sydenstricker Flores-Sahagun
1. Patentes. 2. Polietileno. 3. Polipropileno. I. Universidade Federal do Paraná. II. Flores-Sahagun, Thais H. Sydenstricker. III. Título.

CDD: 346.0486

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
MECÂNICA - 40001016040P5

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ELIANA LEAL FERREIRA HELLVIG** intitulada: **ESTUDO SOBRE A INOVAÇÃO, PATENTES CONCEDIDAS DE POLIPROPILENO E POLIETILENOS VERDES NO PERÍODO DE 1999 A 2017 E SUA RELAÇÃO COM A DESCARBONIZAÇÃO DO MEIO-AMBIENTE: O CASO BRASKEM**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho; são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 15 de Maio de 2019.


THAIS HELENA SYDENSTRICKER FLORES-SAHAGUN

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


LUIZ CLAUDIO DE SANTA MARIA

Avaliador Externo (UERJ)


MARILDA MUNARO

Avaliador Externo (UFPR)


MARCO AURÉLIO DA SILVA CARVALHO FILHO

Avaliador Externo (UP)

AGRADECIMENTO

Agradeço a todos que de forma direta e indireta me ajudaram a realizar o meu trabalho, pais, família, amigos e filho. Mas minha gratidão e admiração fica para minha professora, orientadora e amiga, Prof.^a Thais H. Sydenstricker Flores-Sahagun que com muita sabedoria e paciência transferiu mais do que seu conhecimento técnico, transferiu respeito, gentileza e muita dedicação.

"Ensinar não é transferir conhecimento, mas criar as possibilidades para a sua própria produção ou a sua construção".

PAULO FREIRE

RESUMO

Foi feita uma busca de patentes no banco USPTO no período de 1999 a 2017 para os polietilenos (PEs) verdes e polipropileno (PP) verde para a discussão das tendências tecnológicas desses materiais. A busca incluiu o polipropileno, o polietileno de alta densidade (PEAD) e o linear de baixa densidade (PELBD). De um total de 8226 patentes, foram encontradas 58 patentes referentes aos polietilenos verdes, 29 patentes sobre o PP verde e mais 36 patentes que não fazem distinção entre polietilenos e polipropileno verde. Foi verificado através do IHH que há uma alta concentração de empresas americanas detentoras dessas patentes. A Braskem é a única empresa no mundo produtora de eteno verde obtido a partir da cana-de-açúcar, única matéria-prima que leva à remoção de CO₂ (dióxido de carbono) da atmosfera, gerando créditos de carbono. O marketing que envolve a venda de polietilenos verdes a clientes comerciais que utilizam polímeros com o selo “I’m green TM” da Braskem alcança consumidores de vários produtos através do apelo ambiental e coloca essas empresas em posição de destaque. O selo “I’m green TM” pode ser usado mesmo que seja feita uma mistura com 49% do mesmo polímero de origem fóssil. Desde 2010 a Braskem tem ganhos de capital com créditos de C e com as ações verdes BRKM5 na Bolsa de Valores de São Paulo (B3), sendo que desde 2010 a Braskem obteve lucros extraordinários. O preço médio da BRKM5, ações verdes da Braskem na B3 aumentou 268% de 2012 a 2018. Os ganhos de capital com créditos de carbono foram muito maiores do que os dos da Demonstração do Resultado do Exercício - DRE mas a Braskem não apresenta transparência nas atividades de negociação dos ativos BRKM5 e de créditos de Carbono. Os investimentos da Braskem em polímeros verdes são especulativos e favorecem o crescimento dos lucros na B3. Os pares de polímeros polietileno de alta densidade (PEAD) verde e fóssil e linear de baixa densidade (PELBD) verde e fóssil, materiais nominalmente iguais, foram caracterizados através de análise térmica (Termogravimetria -TGA e Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC), Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier - FTIR, extração em hexano, Difração de raios-X - DRX e Ressonância Magnética Nuclear - RMN. Os resultados mostraram que os pares PEAD verde e fóssil queimam de formas distintas em ar sintético, sendo que a amostra verde pode ser considerada um compósito natural contendo 10% de carga mineral. O RMN mostrou que a incorporação de buteno no PELBD fóssil e no verde é diferente (diferentes estruturas químicas). Os pares PEAD verde e fóssil e PELBD verde e fóssil apresentam sutis diferenças devido ao uso de eteno verde ou fóssil mas essas diferenças não são percebidas na caracterização macroscópica dos materiais.

Palavras-chave: Patentometria, PEAD verde, PELBD verde, créditos de carbono, BRKM5, eteno verde.

ABSTRACT

Patentometry is an important tool for search, and analysis about technologies that generate products or processes. It was made a search for patents in the USPTO database about green polyethylene (PEs) and green polypropylene (PP) in the period of 1999 to 2017 in order to discuss the technological tendency of these materials. The search included polypropylene, high density polyethylene – HDPE and linear low density polyethylene – LLDPE. From a total of 8226 patents, it was found 58 patents about green polyethylene, 29 patents about green polypropylene and 36 patents that did not distinguish green polyethylenes from polyethylenes. It was verified through the IHH that there is a high concentration of U.S. enterprises that own these patents. Braskem is the only business in the world that produces green ethene obtained from sugar-cane, only raw-material that takes CO₂ from the atmosphere, generating carbon credits. The marketing that involves the sale of green polyethylene to commercial clients that use the I'm greenTM stamp stands out these businesses. The I'm greenTM stamp may be used even if a blend with the green polymer contains 49% of fossil polymer. Since 2010 Braskem has capital profits with carbon credits and with the BRKM5 green shares in the stock market B3 and has extraordinary profits. The average price of BRKM5 enhanced 268% from 2012 to 2018. The capital gain with carbon credits were much higher than the ones with ISY but Braskem does not show transparency in its negotiations of the carbon credits and BRKM5 shares. Braskem investments in green polymers are speculative and favors the increase of profits in the B3. The pairs of polymers green and fossil HDPE and green and fossil LLDPE, nominal same materials, were analyzed by thermal analysis (Thermogravimetry – TGA and Exploratory Differential Calorimetry – DSC), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy – FTIR, X-ray Diffraction – DRX, hexane extraction and Nuclear Magnetic Resonance - NMR. TGA results showed that HDPE green and fossil burn in distinct ways and that green HDPE may be considered a natural composite containing 10% w/w of mineral filler. NMR showed that LLDPE green and fossil incorporate butene in different ways and therefore have different chemical structures. The results show that the pairs green and fossil HDPE and green and fossil LLDPE present subtle differences due to the use of green ethene or petrochemical ethene during their synthesis but these differences cannot be perceived in the macroscopic properties of the materials.

Key words: Patentometry, green HDPE, green LLDPE, carbon credits, BRKM5, green ethene.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01	DIFERENTES TIPOS DE POLIETILENO SEGUNDO A SUA RAMIFICAÇÃO.....	17
FIGURA 02	ESQUEMA DE REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO PARA A FORMAÇÃO DO PP.....	18
FIGURA 03	CICLO BIO-POLIETILENO.....	21
FIGURA 04	EMISSIONES LÍQUIDAS DE DIÓXIDO DE CARBONO.....	26
FIGURA 05	PEGADA DE CARBONO (TCO ₂ / T PE).....	26
FIGURA 06	ROTAS PARA A PRODUÇÃO DE POLIETILENO VERDE.....	29
FIGURA 07	OBTENÇÃO DE PROPENO VERDE A PARTIR DE ETENO VERDE.....	29
FIGURA 08	INOVAÇÃO DE POLÍMEROS FÓSSEIS.....	31
FIGURA 09	IMPACTOS DA BIOTECNOLOGIA NA INDÚSTRIA QUÍMICA.....	31
FIGURA 10	O SELO I'M GREEN™.....	46
FIGURA 11	ASSINATURAS DISPONIBILIZADAS.....	48
FIGURA 12	SITIO DE BUSCA DO BANCO DE PATENTES DO USPTO.....	56
FIGURA 13	ABA DE PESQUISA DO SITIO USPTO.....	56
FIGURA 14	INSERÇÃO DA PALAVRA CHAVE.....	56
FIGURA 15	BUSCA ENCONTRADA.....	57
FIGURA 16	EXTRAÇÃO EM SOXHLET.....	59
FIGURA 17	CROMATOGRAFIA GASOSA DO EXTRATO DO PEAD FÓSSIL.....	75
FIGURA 18	FTIR- PEAD FÓSSIL E VERDE.....	76
FIGURA 19	FTIR - PELBD FÓSSIL E PELBD VERDE.....	77
FIGURA 20	PEAD FÓSSIL/VERDE- DTG.....	78
FIGURA 21	PELBD FÓSSIL/VERDE – DTG.....	78
FIGURA 22	DRX DO PEAD FÓSSIL ANTES DA EXTRAÇÃO.....	79
FIGURA 23	DRX DO PEAD FÓSSIL DEPOIS DA EXTRAÇÃO.....	80
FIGURA 24	DRX DO PEAD VERDE ANTES DA EXTRAÇÃO.....	80
FIGURA 25	DRX DO PEAD VERDE APÓS A EXTRAÇÃO.....	81
FIGURA 26	DRX PELBD FÓSSIL ANTES DA EXTRAÇÃO.....	82
FIGURA 27	DRX PELBD FÓSSIL APÓS A EXTRAÇÃO.....	83

FIGURA 28	DRX PELBD VERDE APÓS A EXTRAÇÃO.....	83
FIGURA 29	DSC PEAD FÓSSIL ANTES DA EXTRAÇÃO.....	84
FIGURA 30	DSC PEAD FÓSSIL DEPOIS DA EXTRAÇÃO.....	84
FIGURA 31	DSC PEAD VERDE ANTES DA EXTRAÇÃO.....	85
FIGURA 32	DSC PEAD VERDE APÓS A EXTRAÇÃO.....	85
FIGURA 33	DSC PELBD FÓSSIL ANTES DA EXTRAÇÃO.....	86
FIGURA 34	DSC PELBD FÓSSIL APÓS A EXTRAÇÃO.....	86
FIGURA 35	DSC PELBD VERDE APÓS A EXTRAÇÃO.....	87
FIGURA 36	ESPECTRO DE RMN DO PEAD FÓSSIL.....	88
FIGURA 37	ESPECTRO DE RMN DO PEAD VERDE.....	89
FIGURA 38	ESPECTRO DE RMN DO PELBD FÓSSIL.....	89
FIGURA 39	ESPECTRO DE RMN DO PELBD VERDE.....	89

LISTA DE QUADROS, EQUAÇÃO E GRÁFICOS

QUADRO 01 PARÂMETRO COMPARATIVO ENTRE A PRODUÇÃO DE ÁLCOOL DE MILHO E O ÁLCOOL DE CANA-DE AÇÚCAR.....	22
QUADRO 02 PE CONVENCIONAL X PE VERDE.....	27
QUADRO 03 RESULTADOS DA BUSCA NO SITE USPTO POR PALAVRA CHAVE.....	58
QUADRO 04 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	61
QUADRO 05 TABELA DE FREQUÊNCIA DAS PATENTES.....	63
QUADRO 06 VARIÂNCIA, DESVIO PADRÃO E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO PE VERDE E PP VERDE.....	65
QUADRO 07 ÍNDICE DE CONCENTRAÇÃO DE MERCADO IHH.....	67
QUADRO 08 PREÇO MÉDIO DAS AÇÕES BRKM5XANOXFATO RELEVANTE OCORRIDO NO PERÍODO.....	70
QUADRO 09 RESULTADO BRUTO DO DRE.....	71
QUADRO 10 PERDA DE MASSA APÓS A EXTRAÇÃO COM HEXANO (%).....	74
QUADRO 11 BIBLIOTECA DA CROMATOGRAFIA.....	75
QUADRO 12 ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DAS AMOSTRAS.....	82
 GRÁFICO 01 EMPRESAS QUE APARECEM NOS DOCUMENTOS DE PATENTES PESQUISADOS.....	 64
GRÁFICO 02 QUANTIDADE PATENTE X ANO.....	68
GRÁFICO 03 PREÇO MÉDIO DAS AÇÕES DA BRKM5 X ANO.....	69
 EQUAÇÃO 01 ETANOL.....	 43
EQUAÇÃO 02 FORMAÇÃO DO MVC E DCE À PARTIR DO ETENO.....	44
EQUAÇÃO 03 CÁLCULO DA VARIÂNCIA.....	65
EQUAÇÃO 04 CÁLCULO DO IHH.....	66

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

B3	- BOLSA DE VALORES
BRKM5	- BRASKEM 5
CO2	- DIÓXIDO DE CARBONO
CO2e	- CARBONO EQUIVALENTE
CNP	- CONSELHO NACIONAL DE PETROLEO
CBE	- COMPANHIA BRASILEIRA DE ESTIRENO
CVM	- COMISSÃO DE VALORES MOBILIÁRIOS
DRX	- DIFRAÇÃO DO RAIO X
DSC	- CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL
DRE	- DEMONSTRAÇÃO DO RESULTADO DO EXERCÍCIO
DCE	- DICLORO ETANO
EC\$	- EQUIVALENTE EM CREDITOS DE CARBONO
EUA	- ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA
FGV - SP	- FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS - SÃO PAULO
FAFER	- FÁBRICA DE FERTILIZANTES DE CUBATÃO
FITR	- ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO
GEE	- GÁS DE EFEITO ESTUFA
ICO2	- ÍNDICE DE GÁS CARBÔNICO
MVC	- MONOCLORETO DE VINILA
PE	- POLIETILENO
PP	- POLIPROPILENO
PEAD	- POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE
PEs	- POLIETILENOS
PELBD	- POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE
PLA	- POLIÁCIDO LÁTICO
PHA	- POLIHIDROXIAL CANOATO
PVC	- POLICLORETO DE VINILA
RPBC	- REFINARIA PRESIDENTE BERNARDES
USPTO	- UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	JUSTIFICATIVA PARA O TRABALHO.....	14
3	OBJETIVOS.....	15
3.1	GERAL.....	15
3.2	ESPECÍFICO.....	15
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
4.1	POLÍMEROS.....	16
4.2	A FORMAÇÃO DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA NO BRASIL.....	31
4.3	INDÚSTRIA DO PLÁSTICO: TERCEIRA GERAÇÃO.....	35
4.4	O ETANOL BRASILEIRO E A SUA GEOECONOMIA.....	39
4.5	BRASKEM E O POLIETILENO VERDE.....	44
4.5.1	INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO DA BRASKEM PARA OS PES VERDES.....	45
4.5.2	CRÉDITOS DE CARBONO COMO INSTRUMENTO ECONÔMICO DE DECARBONIZAÇÃO DO MEIO AMBIENTE.....	48
4.5.3	BRASKEM E SEUS GANHOS NA BOLSA DE VALORES COM A BRKM5.....	51
5	METODOLOGIA.....	53
5.1	PATENTOMETRIA.....	53
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	53
5.3	ESTUDOS SOBRE A EMPRESA BRASKEM E CONTATOS.....	53
5.1.1	PESQUISA DE PATENTES.....	54
5.2	CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS.....	57
5.2.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
5.2.1.1	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA ATRAVÉS DE ANÁLISE TÉRMICA.....	58
5.2.1.2	ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X - DRX.....	58
5.2.1.3	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM A TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR.....	59
5.2.1.4	EXTRAÇÃO EM SOXHLET	59
5.2.1.5	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTOMETRIA DE MASSAS- GCMS-MS.....	60

5. 5. 2.1.6	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR – RMN.....	61
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
6.1	PATENTOMETRIA.....	61
6.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	72
6.2.1	ANÁLISE APÓS A EXTRAÇÃO COM HEXANO.....	73
6.2.2	FTIR.....	74
6.2.3	DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA).....	76
6.2.4	DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)- ENSAIOS REALIZADOS: PEAD E PELBD.....	77
6.2.5	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	82
6.2.6	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR-RMN.....	86
6.2.7	CONCLUSÃO QUANTO À CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS PEAD E PELBD VERDE E FÓSSIL.....	88
7	CONCLUSÕES.....	91
8	SUGESTÕES.....	95
9	REFERÊNCIAS.....	97

1 INTRODUÇÃO

Em 2015, 407 milhões de toneladas de plástico foram produzidas no mundo e 35,9% desse total foram usados em embalagens. Dessas 407 milhões de toneladas, 302 milhões de toneladas formaram resíduos plásticos, sendo que apenas 20% do total foi reciclado, 25% incinerado, sendo os 55% restantes descartados (GEYER ET AL., 2017). Os polímeros são materiais leves, baratos, versáteis e resistentes e consomem apenas em torno de 4% de todo o petróleo e gás natural produzido no mundo, que é usado principalmente no setor de energia e de combustíveis. No entanto, a poluição ambiental gerada por plásticos é muito grande e é percebida em impactos negativos na fauna, na flora e na qualidade de vida. Considerando que os plásticos mais usados em embalagens no mundo todo são o polipropileno e os polietilenos (polietileno de alta, média e baixa densidade) e, que a vida útil média desses materiais na forma de embalagens é de menos de 6 meses, torna-se crucial que sistemas de gerenciamento de resíduos plásticos no mundo sejam tratados com maior rigor. Plásticos usados na construção civil (16% do total produzido), indústria têxtil (11,5% do total), transporte (6,6% do total), indústria elétrica e eletrônica (4,4% do total), em maquinários (0,74% do total) e em outros setores têm vida útil bem maior do que os usados em embalagens (35,9% do total); por exemplo, na construção civil, a vida média dos plásticos é de 35 anos (GEYER ET AL., 2017). Embora as embalagens plásticas causem problemas ambientais quando descartadas de forma errada, contribuem em muito para a qualidade de vida da população pois preservam e minimizam desperdícios de alimento e sendo leves, reduzem o consumo de combustíveis para o transporte de produtos.

Outra questão que vem sendo tratada com muito interesse pela indústria e por governos de países de todo o mundo é a descarbonização do meio ambiente, ou melhor, a redução da emissão de gases do Efeito Estufa, que tem prejudicado o planeta de várias formas e causado severos danos aos ecossistemas e à população. Assim, os plásticos verdes têm recebido uma atenção especial pois são produzidos a partir de matérias-primas de origem vegetal, sem o uso de petróleo, que na sua produção produz também bastante dano ambiental.

Parece que foi alcançado o limite da tolerância das populações em relação à poluição ambiental e seus efeitos na vida do planeta. Tem havido protestos de milhares de pessoas nas ruas de todo o mundo no movimento conhecido como “Friday for

future”, onde principalmente estudantes e jovens lutam para que medidas efetivas no combate ao aquecimento global sejam tomadas. O movimento ganhou muita força desde 2018 quando a sueca Greta Thundberg, de apenas 16 anos, indicada este ano ao Prêmio Nobel da Paz, semanalmente senta-se em frente ao parlamento de Estocolmo pedindo medidas concretas dos políticos contra as mudanças climáticas

Neste trabalho foi estudada a inovação na forma de patentes concedidas no mundo, de polipropileno e polietilenos verdes no período de 1999 a 2017 e, sua relação com a descarbonização do meio ambiente. Será feito um estudo de caso sobre a BRASKEM, única empresa produtora no mundo de polietilenos verdes e empresa que pode produzir também polipropileno verde e outros polímeros a partir de eteno obtido a partir da cana-de-açúcar.

2 JUSTIFICATIVA PARA O TRABALHO

Os Estados Unidos e o Brasil são os principais produtores de etanol no mundo, sendo que o etanol produzido nos EUA é obtido a partir do milho e o do Brasil, a partir da cana-de-açúcar. Embora o etanol produzido a partir de cana-de-açúcar, do milho, da mandioca, da beterraba etc sejam produtos iguais, considerando o ciclo total da produção, apenas o etanol da cana-de-açúcar retira CO₂ do meio ambiente, contribuindo com a despoluição do meio ambiente e gerando créditos de carbono. Assim, a obtenção de eteno verde a partir da desidratação do etanol da cana-de açúcar é valiosa pois inúmeros polímeros podem ser produzidos a partir do eteno e sendo redutor de emissões, abre um grande leque de possibilidades para a produção de polímeros verdes e ambientalmente amigáveis.

A química verde e o uso de tecnologias limpas contribuem para que o desenvolvimento sustentável seja alcançado e minimizam o impacto ambiental causado pelo crescimento da população e de suas necessidades materiais e energéticas. O Protocolo Kyoto, acordo internacional que estabeleceu que os países desenvolvidos deveriam reduzir suas emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE). O acordo incentiva as indústrias a buscarem alternativas para a redução de emissões, novas tecnologias que possam gerar créditos de carbono ou, comprar créditos de carbono de países menos desenvolvidos.

Segundo PEREIRA (2008), indicadores patentários podem ser referidos através da patentometria, com o objetivo de identificar atividades de inovação e tecnologias no mundo usando as informações tecnológicas contidas nos documentos de patentes. A

patentometria permite que atividades tecnológicas sejam conhecidas, que mudanças técnicas ao longo do tempo sejam analisadas e que recursos investidos em atividades de P&D sejam avaliados. Possibilita ainda a determinação do grau aproximado de inovação tecnológica de determinada região, área ou instituição e dentre outros estudos métricos de informação como a bibliometria e a cientometria, a patentometria é a ferramenta mais eficiente na vinculação da Academia com empresas, indústrias e demais setores privados (Morais & Garcia, 2014).

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

O objetivo geral desse trabalho consistiu em responder quais são as perspectivas e tendências no desenvolvimento do polietileno e polipropileno verdes no período de 1999 a 2017.

3.2 Específicos

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

- 1- Quantificar o número de patentes encontrado no banco de patentes americano para o PE e PP verde de 1999 a 2017 e quais os países que mais investiram em pesquisa e desenvolvimento para PE e PP verde de 1999 a 2017;
- 2- Identificar as empresas que investiram em pesquisas e desenvolvimento para o PE e PP verde de acordo com o banco de patentes americano de 1999 a 2017 e quais áreas foram encontradas maior número de patentes para PE e PP verde: produtos (quais) ou processos;
- 3- Mostrar a partir da demonstração do crescimento do número de patentes com PEs e PP verdes, quais os resultados aplicados podemos observar no mercado;
- 4- Mostrar quais os impactos dessa inovação para o mercado dos plásticos e para o mercado de créditos de carbono;
- 5- Mostrar quais são as vantagens entre o PEAD fóssil e verde e PELBD fóssil e verde, e as diferenças sutis, se existirem, do PEAD e PELBD verdes em relação aos equivalentes fósseis;
- 6- Identificar a relação entre a descarbonização do meio ambiente e a produção dos polímeros verdes.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica visa situar o leitor no contexto da indústria de polímeros, mais especificamente a que produz poliolefinas como o PP, polietileno de média densidade - PEMD e o polietileno de alta densidade - PEAD. Não é objetivo deste trabalho o detalhamento dos processos de produção desses polímeros a partir do petróleo ou de fonte de origem vegetal, no entanto, é importante mostrar que a partir do eteno, fóssil ou de origem vegetal é possível produzir esses materiais em processos de polimerização que não diferenciam a origem da matéria-prima. Apesar disto, os produtos obtidos de origem fóssil e vegetal diferem em algumas características, aproveitadas principalmente na valorização desses polímeros verdes em aplicações médicas e de embalagens. Outra questão importante é situar o leitor em relação às vantagens que a produção de polímeros verdes confere às empresas, no caso PP, PEMD e PEAD. A questão ambiental e a produção de produtos diferenciados são sem dúvida pontos muito importantes, considerando que o petróleo não é uma fonte renovável. No entanto, a compreensão dos fatores que levam empresas a investir no setor abrange outros pontos como as vantagens econômicas dadas pelos ativos verdes (créditos de carbono obtidos na produção de eteno verde e ações de polímeros verdes que são vendidos na bolsa de valores).

Com o propósito de esclarecer ao leitor a diferença dos polietilenos de média densidade que também são denominados de polietilenos linear de baixa densidade (PELBD), alguns conceitos sobre polímeros serão listados. A trajetória das indústrias petroquímica e alcoolquímica no Brasil também será descrita resumidamente para que o leitor compreenda melhor o cenário brasileiro e o mundial em relação à produção de PP e PEs verdes. Finalmente, a patentometria, os fundamentos das patentes, como funcionam os bancos de patentes e outras informações relevantes serão mostradas.

4.1 Polímeros

Segundo CANEVAROLO (2006), o polímero é uma macromolécula composta por muitas dezenas ou centenas de milhares de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. Os polímeros podem ser obtidos por meio da reação de polimerização dos monômeros, isto é, uma molécula que apresenta uma (mono) unidade de repetição. Para DE PAOLI (2008), se ainda classificarmos de acordo com a sua nomenclatura, para ser produzir um polímero, primeiro usa-se o monômero que na reação de polimerização se insere no polímero como uma unidade repetitiva ou

mero. Assim, o monômero eteno ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) reage formando o polietileno, cuja unidade repetitiva é o ($\text{CH}_2 - \text{CH}_2$). Ainda segundo CANEVAROLO (2006), dependendo da estrutura química, do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, os polímeros podem apresentar outra divisão em três grandes classes: Plásticos, Borrachas e Fibras.

A estrutura de cada tipo de polímero exerce uma influência direta sobre a densidade e as propriedades mecânicas. O polietileno é um polímero parcialmente cristalino e apresenta característica de ser flexível e de ser bastante influenciado pela fase amorfa.

A produção do polietileno se dá através da polimerização por adição do etileno. A maior parte do etileno advém do petróleo, porém é possível ser obtido através do gás natural ou gás de petróleo. Entretanto, recentemente no Brasil e no mundo, de acordo com a BRASKEM (2018) o etileno está sendo obtido a partir do etanol como uma opção importante para a produção do polietileno de fonte renovável.

Apesar de CANEVAROLO (2006) classificar os polietilenos (PEs) como PEAD (Polietileno de Alta Densidade), PEMD (Polietileno de Média Densidade), PEBDL (Polietileno de Baixa Densidade Linear), PEMDL (Polietileno de Média Densidade Linear) e PEBD (Polietileno de Baixa Densidade), todos, à exceção do PEBD e o PEAD são copolímeros com ramificações maiores ou menores, de acordo com o comonômero utilizado. O termo polietileno de média densidade é geral e engloba o PEMDL e o PEBDL. É comum a utilização de hexeno fóssil e eteno verde ou buteno fóssil e eteno verde na produção de PEMD verde.

Segundo a Braskem (2018) o conteúdo renovável é um dos atributos mais importantes do polietileno verde e do polipropileno verde e mede a quantidade de carbono de origem renovável expresso como um percentual da massa total de um material ou produto.

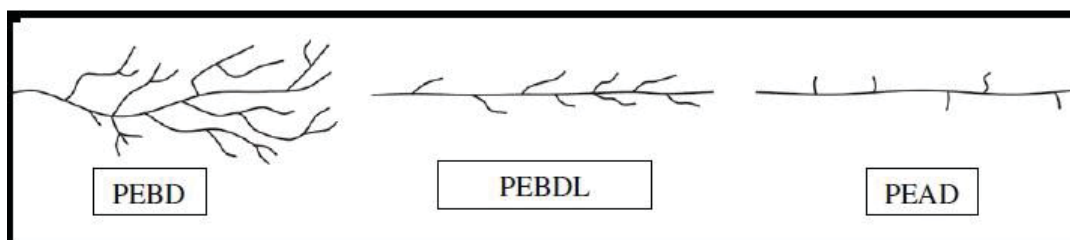
Vários órgãos certificadores na Europa, EUA e Ásia concedem rótulos para o conteúdo renovável de um material ou produto. Por exemplo, a instituição belga Vincotte fornece certificados internacionais do conteúdo renovável de polímeros verdes e a validação do percentual de conteúdo renovável pode ser realizada através do teste de datação do isótopo de carbono C^{14} do produto. A análise é normatizada pela ASTM D6866 e a Bela Analytic nos EUA, por exemplo, realiza essas análises. Quando uma empresa recebe a classificação máxima conferida pela Vincotte, equivalente a quatro estrelas, os produtos daquela empresa podem utilizar o selo “OkBiobased”, uma

identificação internacional concedida para produtos comprovadamente de fonte renovável.

A empresa Braskem lançou a marca I'm greenTM para o PE verde produzido através do etanol da cana-de-açúcar. Empresas que utilizam os polímeros verdes da Braskem podem ter ganhos de marketing e da imagem perante os consumidores.

A FIGURA 01 mostra um esquema que detalha as ramificações do PEBD (muito ramificado, polímero não estereorregular), PEBDL (com ramificações pequenas e regulares) e o PEAD (pouco ramificado). As ramificações diferenciam um produto do outro em termos de propriedades e aplicações. A escolha do sistema catalítico usado na síntese influencia na densidade, cristalinidade e propriedades do material. (COUTINHO, 2003).

FIGURA 01: DIFERENTES TIPOS DE POLIETILENO SEGUNDO A SUA RAMIFICAÇÃO



FONTE: COUTINHO (2003).

Os polietilenos são também classificados segundo a sua densidade de acordo com a norma ASTM D-4976: (BRITO, 2011)

- Classe 1 (0,910 a 0,925) = Polietileno de Baixa Densidade
- Classe 2 (>0,925 a 0,940) = Polietileno de Média Densidade
- Classe 3 (>0,940 a 0,960) = Polietileno de Alta Densidade
- Classe 4 (>0,960) = Polietileno de Alta Densidade.

4.1.1 Polipropileno (PP)

O polipropileno é um "polietileno melhorado", pois o PP pode substituir o PE em aplicações onde não é tão necessária a resistência química mas sim a resistência mecânica do produto final. O PP pode ser processado como injeção, extrusão de filmes, de filamentos, termoformagem e sopro (HARADA, 2004).

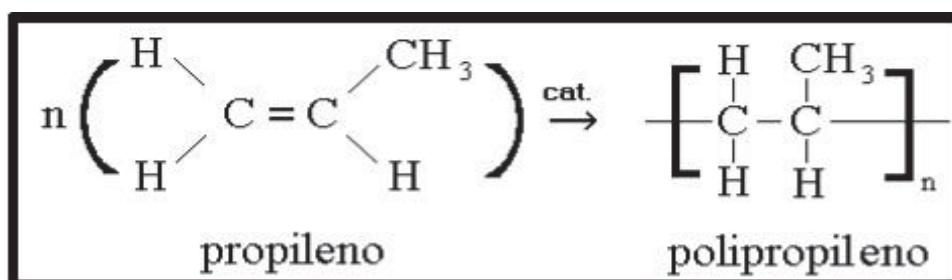
O polipropileno é um termoplástico, segundo HARADA (2004), semi-cristalino, que pertence ao grupo das poliolefinas, que apresenta resistência excepcional à ruptura por flexão e fadiga, apresenta também resistência química e ótimas propriedades

dielétricas. Outra característica é que são polímeros que podem ser repetidamente processados sob aquecimento, e que são muito utilizados em filmes para embalagens, artigos domésticos e indústria automobilística. Apresenta características importantes como:baixo custo, elevada resistência química, fácil processamento e aditivação (pigmentos coloridos, antioxidantes, antiozonantes etc), atóxico, apresenta alta resistência à fratura por flexão, boa resistência ao impacto acima de 15°C, baixa absorção de umidade, porém, é muito sensível aos raios UV e agentes oxidantes.

Ainda segundo HARADA (2004), os polipropilenos apresentam baixa resistência ao impacto, principalmente à baixa temperatura, e uma forma de otimizar isso é através da copolimerização ou produção de blendas. Em contrapartida, apresentam excelente resistência ao stress cracking. O polipropileno apresenta baixa permeabilidade a gases em geral, consequentemente, pouco permeável a vapores de água, por isso muito bem indicado para embalagens de alimentos.

O polipropileno apresenta uma versatilidade que tem como origem a disponibilidade de sistemas catalíticos que permitem a produção desse polímero sob medida. No Brasil o polipropileno comercializado é o isotático, o qual é feito na Bahia, São Paulo, Rio Grande do Sul e Rio de Janeiro através dos catalisadores Ziegler-Natta de segunda, terceira e quarta geração. A FIGURA 02 descreve o esquema de reação de polimerização para formação do PP.

FIGURA 02: ESQUEMA DE REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO PARA FORMAÇÃO DO PP.



FONTE: HARADA (2004)

4.1.2 Polietileno Verde

O perfil do mercado mundial de biopolímeros vem sendo modificado e o seu potencial de crescimento tem sido notado desde 2010, segundo informações preliminares realizados no banco de patente americano (USPTO, 2017). As limitações técnicas presentes nos biopolímeros tradicionais não são encontradas no PE verde, pois estes apresentam as mesmas propriedades que os polietilenos produzidos a partir de

uma matriz fóssil e podem também passar pelo processo de reciclagem juntamente com os polímeros convencionais, sem causar nenhum distúrbio ou problema ao sistema de reciclagem.

Para um melhor entendimento faz-se necessário um alinhamento do conceito de biopolímero e bioplástico. De acordo com a European Bioplastics –FAQ (2011), os bioplásticos são plásticos compostáveis certificados de acordo com a norma europeia e partem de uma fonte renovável ou não-renovável, já os bioplásticos não-compostáveis, são produzidos com base em fonte renovável.

O polietileno verde é um biopolímero porque é produzido a partir de uma fonte renovável que pode ser a cana-de-açúcar, usada na produção de etanol que é desidratado para a obtenção de eteno, ou de etanol de qualquer origem (beterraba, milho, sorgo etc). Apesar do eteno verde poder ser obtido a partir de etanol de qualquer origem, o ganho em créditos de carbono acontece quando a matéria-prima é a cana-de-açúcar devido à necessidade de um maior número de etapas no processo da produção de etanol a partir de matérias-primas que precisam da etapa de sacarificação, sem contar a produtividade/hectare.

Segundo o PLASTICS EUROPE (2016) o PE verde apresenta características diferenciadas no que se refere ao processo de impacto ao meio ambiente, sendo uma dessas características, apenas para exemplificar, a absorção de carbono, pois enquanto um polietileno convencional emite 1,9 kg CO₂/kg de PE produzido, uma tonelada de polietileno verde de origem da cana-de-açúcar captura 2,4 kg CO₂ /kg.). Esse fator acabou despertando o interesse do setor da indústria de plástico/transformação e grande setores mercadológicos. Além dos benefícios que as empresas que investem no meio ambiente recebem, a redução dos gases do efeito estufa (GEE) é uma necessidade para as nações que assinaram o acordo de Kyoto (FEE, 2007).

Para BASTOS (2007), a produção dos polímeros verdes, além de absorver o gás carbônico da atmosfera, pode também reduzir a dependência de matérias-primas de origem fóssil para a fabricação de produtos plásticos. O eteno obtido a partir do etanol apresenta uma pureza adequada para qualquer processo de polimerização e permite a obtenção de qualquer tipo de polietileno, de alta, de média ou de baixa densidade, e as suas características equivalem às dos polímeros convencionais, bem como as suas aplicações, que são as mesmas do material obtido com eteno fóssil vindo do petróleo.

A definição de biopolímeros segundo BRITO (2011), são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis como milho,

cana-de-açúcar, celulose, quitina e outros. Assim, essas fontes renováveis apresentam um ciclo de vida mais curto se comparado aos de fontes fósseis como o petróleo. A relação dos biopolímeros e dos bioplásticos com o mercado é possível de compreender pois fatores ambientais e sócio-econômicos favorecem este setor. Já os polímeros extraídos do petróleo causam impactos ambientais negativos devido ao seu processo de extração e refino e à sua natureza não renovável, por se tratar de uma matéria-prima fóssil.

Para MOHANTY(2002) a definição de polímeros biodegradáveis como sendo aqueles em que a degradação é resultante da ação de microorganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumido em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação, podem ser provenientes de fontes renováveis como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar, ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico ou o ácido valérico, dando origem, por exemplo, ao poli(hidroxibutirato) - PHB e ao poli(hidroxibutirato-co-valerato) - PHB-HV. Há uma busca por materiais que tenham boa durabilidade, porém quando descartados sejam biodegradáveis. Estes materiais sofrem a ação de microorganismos e macroorganismos e são provenientes de fontes renováveis.

Alguns autores em vários trabalhos como HAN (2011), CHENG (2010), IORDANSKII (1999) e SCOTT (2000) definem polímeros verdes como polímeros que durante a sua síntese, processamento ou degradação produzem menor impacto ambiental que os polímeros convencionais. Entretanto a definição também engloba o conceito que um polímero verde, devido a um processo de evolução tecnológica, é sintetizado a partir da matéria-prima provenientes de fontes renováveis.

O polietileno verde produzido pela Braskem, de acordo com a Braskem (2016), não é biodegradável e possui exatamente as mesmas características químicas, mecânicas e de processabilidade de um polietileno convencional de origem fóssil, com algumas pequenas diferenças. Outro detalhe importante é que de uma forma geral, a busca pela sustentabilidade sempre travou uma batalha quando se refere a custo/benefício, pois as questões financeiras sempre estão presentes em um processo de tomada de decisão. Diante disso é possível afirmar que o PE verde se mostra como uma solução sustentável diferenciada, onde é possível aliar os benefícios ao meio-ambiente com as características técnicas favoráveis, reduzindo dessa forma os custos para adoção deste biopolímero.

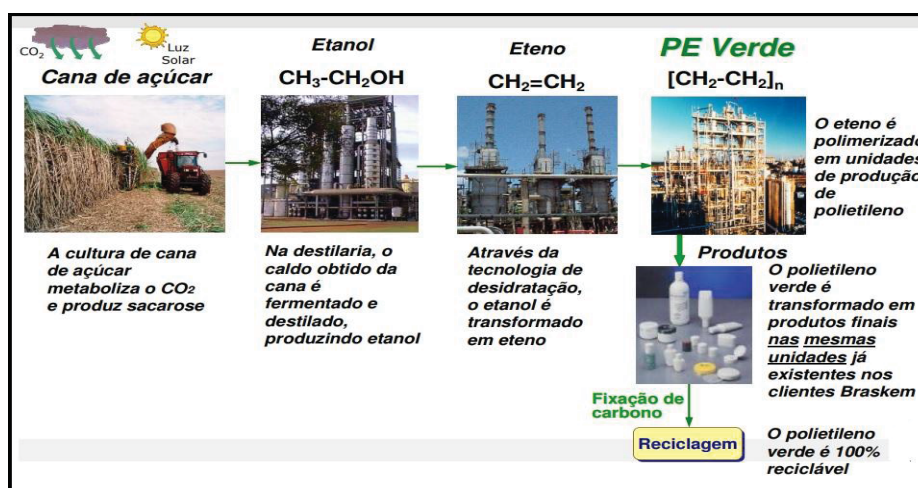
Segundo HARADA (2004) O polietileno, principalmente o PEAD é um polímero muito usado na produção de compósitos poliméricos reforçados por diferentes fibras, vegetais, de vidro ou cargas minerais. Como a variedade de polietileno é grande, as variações ocorrem em função das diferentes ramificações as quais modificam a natureza do material.

O polietileno de fonte renovável é o resultado de investimento em tecnologia e inovação, e a empresa Braskem, pioneira e detentora da tecnologia conhece bem isso, pois o desenvolvimento sustentável que o PE verde promove, cria valor e contribui para a redução das emissões de gases do efeito estufa (GEE). O resultado da combinação de desempenho da indústria sucroalcooleira no Brasil e da tecnologia, inovação e compromisso com a sustentabilidade que a empresa Braskem dispensa, são benefícios que toda a cadeia produtiva usufrui. (BRASKEM, 2018)

A FIGURA 03 mostra de forma ilustrativa como é o ciclo do Bio-polietileno, para que seja possível a compreensão da importância deste material para o meio ambiente.

De acordo com a Braskem (2017) no ciclo em toneladas de emissão e absorção de CO₂ da atmosfera, a quantidade que é emitida é menor do que a quantidade absorvida, pois quando não incinerada, cada tonelada de plástico obtido de cana de açúcar retira 2,5 toneladas de CO₂ do ar.

FIGURA 3: CICLO DO BIO- POLIETILENO



FONTE: BRASKEM (2017)

Não basta que seja usada uma fonte renovável para a produção do eteno, é preciso que de fato o ciclo de produção daquela matéria-prima e da sua transformação em etanol seja vantajosa em termos de redução de emissão de gases do efeito estufa na atmosfera. Por exemplo, o etanol do milho não é comparável ao etanol da cana de

açúcar em ganhos ambientais embora os produtos sejam iguais e os dois álcoois sejam verdes. Segundo a EPA (2010), Environmental Protection Agency, que classificou o etanol da cana-de-açúcar como biocombustível avançado, capaz de reduzir as emissões de gases do efeito estufa, o etanol a partir do milho apresenta características ambientais negativas, uma vez que em todo o seu ciclo de produção irá gerar de 1,9 toneladas de CO₂ para a atmosfera. A QUADRO 01 mostra parâmetros que comparam a produção de etanol do milho com o da cana-de-açúcar.

QUADRO 01: PARÂMETROS COMPARATIVOS ENTRE A PRODUÇÃO DE ÁLCOOL DE MILHO E O ÁLCOOL DE CANA-DE-AÇÚCAR

EFICIÊNCIA	MILHO	CANA-DE-AÇÚCAR
Produção de Etanol/há	3.000L	8.000 L
Balanco energético	NEGATIVO	POSITIVO
Emissão de CO ₂	Emite 1,9 t CO ₂	Retira 3,5 t CO ₂
Custo de produção/litro	US\$ 0,45	US\$ 0,28
Preço de venda/litro	US\$ 0,92	US\$ 0,42
Gasto de energia fóssil	6.600 kcal	1.600 kcal

FONTE: ELABORADO PELA AUTORA - ADAPTADO DE CAETANO (2007)

A produção de etanol a partir da cana-de-açúcar é mais rentável economicamente do que a produção de etanol do milho, o gasto de energia fóssil para a produção de etanol de milho chega a ser quase 4 vezes maior do que a gasta na produção do etanol de cana-de-açúcar. Os custos de produção do etanol de milho é quase o dobro em relação ao custo do etanol da cana-de-açúcar, e ainda, a cada 1 kcal de energia fornecida pelo etanol, são gastos 29% a mais de energia fóssil para produzir álcool. O balanço energético da cana-de-açúcar é positivo, pois além de emitir menos CO₂ na atmosfera, ainda retira 3,5 t CO₂ o que não acontece em relação ao etanol produzido a partir do milho, o qual além de não retirar CO₂ ainda emite e coloca no meio ambiente 1,9 t CO₂ por hectare de produção. (PIMENTEL; PATZEK, 2005).

Segundo LEONEL (2002), o amido é a principal reserva energética das plantas e o milho apresenta o amido como sua principal reserva. Os Estados Unidos, lideram a produção de milho e respondem por 332 milhões de toneladas sendo que destas, 40 % é destinado à produção de etanol (CRA, 2010).

Segundo CORRADINI et al (2005), o amido é um homopolissacarídeo ramificado de unidades D-glicose que apresenta duas porções distintas, a amilose, que é um polímero linear em que as moléculas de glicose encontram-se unidas por ligações do tipo alfa-1,4 entre as unidades de glicose, e que correspondem tipicamente a 15-30% da massa total do amido, e a amilopectina, que representa a região ramificada do amido devido à presença de ligações do tipo alfa -1,6.

Segundo HOLLIDAY et al (2007), as enzimas são substâncias orgânicas compostas por sequências de aminoácidos (proteínas) que atuam como catalisadores em diversas reações bioquímicas. Uma das áreas de atuação das enzimas é a área de biocombustíveis onde principalmente a amilase está envolvida na hidrólise do amido, visando a produção do etanol combustível.

4.1.3 Processos convencionais de produção de etanol

Segundo CARDONA e SANCHEZ (2007) o etanol pode ser produzido de diversas matérias-primas, mas de forma geral, tem-se três classificações principais:

- Matéria prima sacarínea: são materiais contendo sacarose e contemplam açúcares que podem ser diretamente consumidos e estão presentes na cana-de-açúcar, beterraba, melão e frutas;
- Matéria prima amilácea: materiais ricos em amido, em que o polissacarídeo deve primeiro ser hidrolisado para gerar açúcares fermentescíveis;
- Matéria prima lignocelulósica: na biomassa lignocelulósica (madeira, palha, bagaço de cana, etc) o açúcar disponível se encontra na forma de celulose, a qual também pode ser convertida em etanol através de diferentes tratamentos que tornam possível a hidrólise dos polissacarídeos e o acesso dos microrganismos aos monossacarídeos provenientes destes materiais.

A produção do etanol do milho se dá através da matéria prima amilácea que pode ser processada em processo via úmida ou via seca. Na moagem úmida ocorre um processo de recuperação e purificação do amido e de alguns co-produtos (gérmen, glúten, fibra, óleo de milho), onde o amido é separado dos sólidos, hidrolizado por enzimas para a liquefação e sacarificação, obtendo-se uma alta concentração de glicose que em seguida é fermentada para a obtenção do etanol.

No processo de obtenção de etanol do milho por via seca, o milho limpo é moído e misturado com água para formação do mosto, que é então submetido à etapa de cozimento, a uma temperatura entre 90 e 150°C, por cerca de 20 minutos. Esta etapa visa a gelatinização de todo amido presente, de modo a tornar o polímero solúvel mais exposto à ação das enzimas na hidrólise. Em seguida, ocorre a liquefação, geralmente por um tempo de 45 a 90 minutos, mantendo-se a reação entre 80 e 90°C e com a adição de α -amilases termoestáveis em pH 6,5, sob agitação (BOTHAST e SCHLICHER, 2005; KWIATKOWSKI et al., 2006). Ocorre, assim, a liquefação e a conversão do amido em oligossacarídeos. O ajuste do pH para a faixa de 6,0 a 6,5 para esta etapa pode ser realizado com adição de amônia ou óxido de cálcio (cal). O óxido de cálcio é um composto alcalino que, além do ajuste de pH, fornece íons cálcio importantes para a estabilidade da α -amilase. Após a liquefação, o mosto é resfriado, normalmente até 60-65 °C, e são adicionadas as glucoamilases, para converter os oligossacarídeos em glicose. Um ácido, normalmente ácido sulfúrico, é usado para diminuir o pH no tanque para cerca de 4,5.

A sacarificação é realizada geralmente em um tempo entre 45 e 90 minutos, mas pode chegar a 6 horas (KELSALL e LYONS, 2003). Após a reação de sacarificação, o mosto é transferido para os fermentadores e resfriado a 30-35°C, quando se inicia a fermentação com a adição da levedura (KWIATKOWSKI et al., 2006). Muitas vezes, adiciona-se sulfato de amônio ou uréia como fonte de nitrogênio para o crescimento da levedura. Recentemente, os processos de etanol via seca também começaram a incluir a adição de proteases que hidrolisam a proteína do milho, liberando aminoácidos que servem como uma fonte adicional de nitrogênio (INGLEDEW, 1999; WANG et al., 2009a). A fermentação exige um tempo total de 48 a 72 horas e atinge uma concentração final de etanol de 10-14 % v/v (BOTHAST e SCHLICHER, 2005; NICHOLS et al., 2008; QUINTERO et al., 2008), apresentando uma produtividade para o processo industrial em batelada de 1,8 a 2,5 g/(L·h) e para processo contínuo (CSTR) de cerca de 6 g/(L·h) (ROEHR, 2001). A etapa de fermentação descrita trata-se de um processo SHF (Separate Hydrolysis and Fermentation). No processo SHF, como as etapas de hidrólise e fermentação são realizadas separadamente, essas podem ocorrer em temperaturas e condições diferentes, mais próximas às condições ideais para cada enzima (KRISHNAN et al., 2000).

Após a conclusão do processo, o meio fermentado é destilado em uma ou mais etapas em colunas de destilação. O etanol destilado pode ser então desidratado, com a

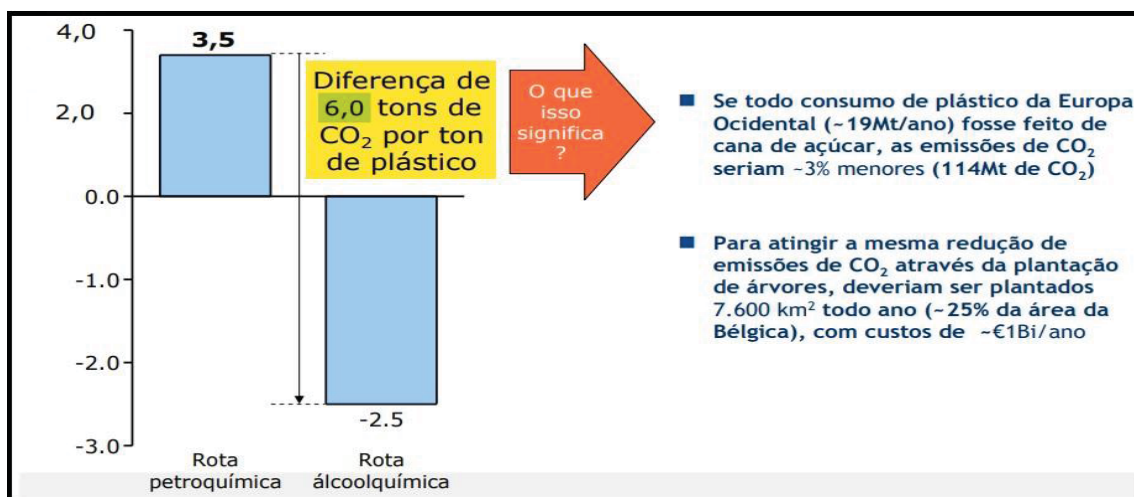
utilização de peneiras moleculares, por exemplo, que retiram o restante da água presente, produzindo etanol anidro, com 99,6 % v/v de etanol (KWIATKOWSKI et al., 2006; NICHOLS et al., 2008), ou vendido na sua forma azeotrópica, com cerca de 95 % v/v de etanol (etanol hidratado).

O açúcar é a matéria-prima que possui o método de produção de etanol mais simplificado pois a fermentação ocorre de maneira direta, sem necessitar de outras etapas químicas ou biológicas de preparo do substrato. Já o amido, pelo fato de ser um polissacarídeo, necessita de pré-tratamento, como cozimento e hidrólise enzimática, a fim de formar monossacarídeos os quais serão fermentados até a formação do etanol. Por fim, o material lignocelulósico, assim como o amido, também é um polissacarídeo e necessita da hidrólise enzimática ou química para a formação de monossacarídeos fermentáveis para a produção de etanol (NIGAN e SINGH, 2011; BALAT e BALAT, 2009).

A FIGURA 04 faz uma comparação entre o plástico PE verde, obtido da cana de açúcar em relação ao plástico obtido através do petróleo (CAETANO, 2007). Enquanto a indústria petroquímica emite 3,5 toneladas de CO₂ por tonelada de plástico produzido no meio, a indústria alcoolquímica retira do meio 2,5 toneladas de CO₂ por tonelada de plástico.

O Protocolo de Kyoto é um instrumento internacional, ratificado em 15 de março de 1998 e que entrou oficialmente em vigor em 16 de fevereiro de 2005. Conforme comentado na justificativa deste trabalho, o acordo visa reduzir emissões de gases poluentes como o dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, hidrocarbonetos fluorados, hidrocarbonetos perfluorados e hexafluoreto de enxofre.

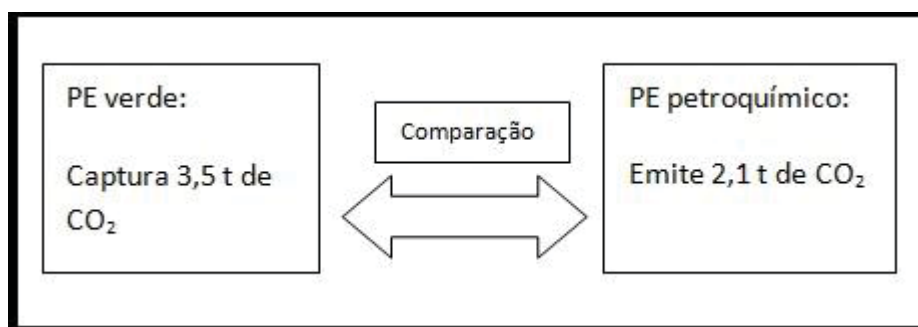
FIGURA 04: EMISSÕES LÍQUIDAS DE DIÓXIDO DE CARBONO



FONTE: BRASKEM (2017)

A FIGURA 05 demonstra de forma quantitativa, em (t CO₂ / t PE) as diferenças na captação de CO₂ do meio para PE verde e PE petroquímico.

FIGURA 05: PEGADA DE CARBONO (t CO₂ / t PE)



FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2018) - Adaptado de CAETANO (2007)

O mercado de biopolímeros se comparado ao fóssil é recente, a dinâmica do mercado desses setores é diferente, pois os biopolímeros em geral são classificados como um nicho de mercado com características que giram em torno da sustentabilidade e benefícios ao meio ambiente, como é o caso do PE verde. O PE é uma *commodity*, o qual se trata de um material de grande consumo mundial, em especial no que se refere à indústria do plástico e das embalagens. O QUADRO 02 mostra características do PE convencional e do PE verde.

QUADRO 02: PE CONVENCIONAL X PE VERDE

PE CONVENCIONAL	PE VERDE
Vendido na grande maioria para transformadores de plástico	Vendido na maioria para as empresas de contato direto com o consumidor final
Comprado por empresas em busca de um produto padrão (disponível também de outros concorrentes)	Comprado por empresas que buscam diferenciação
Grande número de clientes de diversos tamanhos	Número limitado de clientes que possuem diretrizes de sustentabilidade
Demanda Influenciada por tendências macro-econômicas	Demanda influenciada por iniciativas próprias e/ou regulamentações específicas
Vasta quantidade de produtores e fornecedores	Baixa disponibilidade e apenas uma empresa produtora no mundo

FONTE: BRASKEM (2017)

4.1.4 Polipropileno verde

A demanda de propileno, a segunda olefina mais importante depois do eteno, é aproximadamente a metade da demanda de eteno (NEXANT, 2009). O polipropileno é o polímero mais comumente usado como matriz de compósitos de fibras naturais desde a última década. É capaz de competir com plásticos de maior custo no mercado e ser utilizado em várias aplicações, devido à baixa temperatura de processamento, suas propriedades mecânicas amplas, à sua alta cristalinidade, ponto de fusão relativamente alto, fase cristalina que mantém resistência mecânica a altas temperaturas, grande disponibilidade e custo baixo, baixa densidade e alta rigidez.

Outra questão é ambiental, pois alterações provocadas no meio ambiente devido às emissões de GEE estão provocando um aumento da temperatura global do planeta provocando alterações climáticas, ecológicas, econômicas e sociais. Assim, a produção do PP verde colabora na redução do impacto ambiental, embora sua produção no mundo seja ainda muito limitada e a Braskem até agora não possui nenhuma planta comercial para a produção de PP verde. Alguns empreendimentos como a planta de Paulínia –SP, segundo o relatório de gestão da Braskem (2016), tinha a proposta de produzir

polipropileno verde, o que não ocorreu. Em 2011 a planta começou as suas atividades e foram produzidos, segundo esse mesmo relatório, 32.704 toneladas de polipropileno só que com a matriz petróleo, ou seja, matéria-prima fóssil em vez de ser verde como haviam anunciado.

O propileno ou propeno verde pode ser obtido de várias formas que inclui de acordo com NEXANT (2009):

1 – Fermentação de açúcares produzindo etanol, seguido de desidratação a eteno. Dimerização do eteno produzindo butenos. Reação dos butenos com eteno via metátese produzindo propileno. O buteno 1 é isomerizado a buteno 2 (cis e trans) na última reação.

2 – Butanol é produzido por fermentação de açúcares ou gaseificação de biomassa e o butanol é desidratado produzindo buteno. O buteno é reage com eteno como no caso 1 produzindo propileno.

3 – Propano produzido como produto lateral do biodiesel é desidratado produzindo propileno.

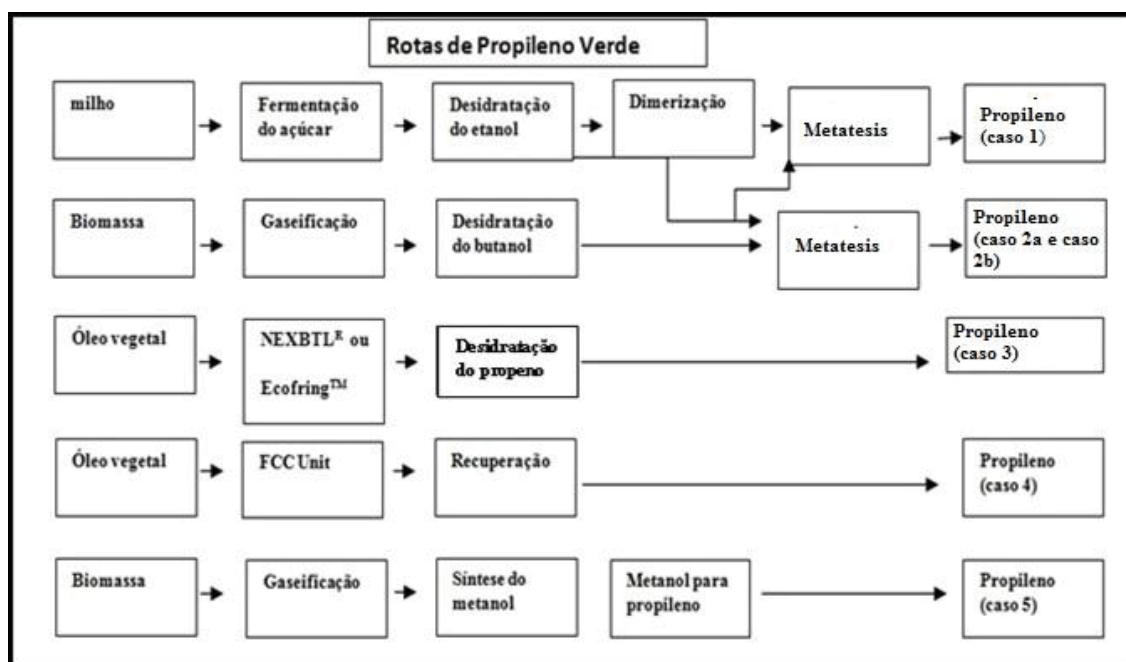
4 – Um óleo vegetal é alimentado a uma unidade de FCC – Craqueamento em leito fluido, produzindo propileno.

5 – Gaseificação de biomassa produzindo gás de síntese ($H_2 + CO$), reação catalítica para produzindo metanol. Propileno é produzido através de reação olefina-metanol.

Furumoto et al., utilizaram zeólitas para a produção de propeno verde a partir de etanol. Varcarin et. al estudaram o uso de butanol na produção de hidrocarbonetos, que podem ser usados na produção de PELBD verde, também utilizando catalisadores à base de zeólitas. A condição de seletividade e a acidez moderada da zeólita ZSM-5 são adequadas para a transformação do etanol em eteno, olefinas C3-C4 e outros hidrocarbonetos (Furumoto et al., 2011; Varvarin et al., 2013).

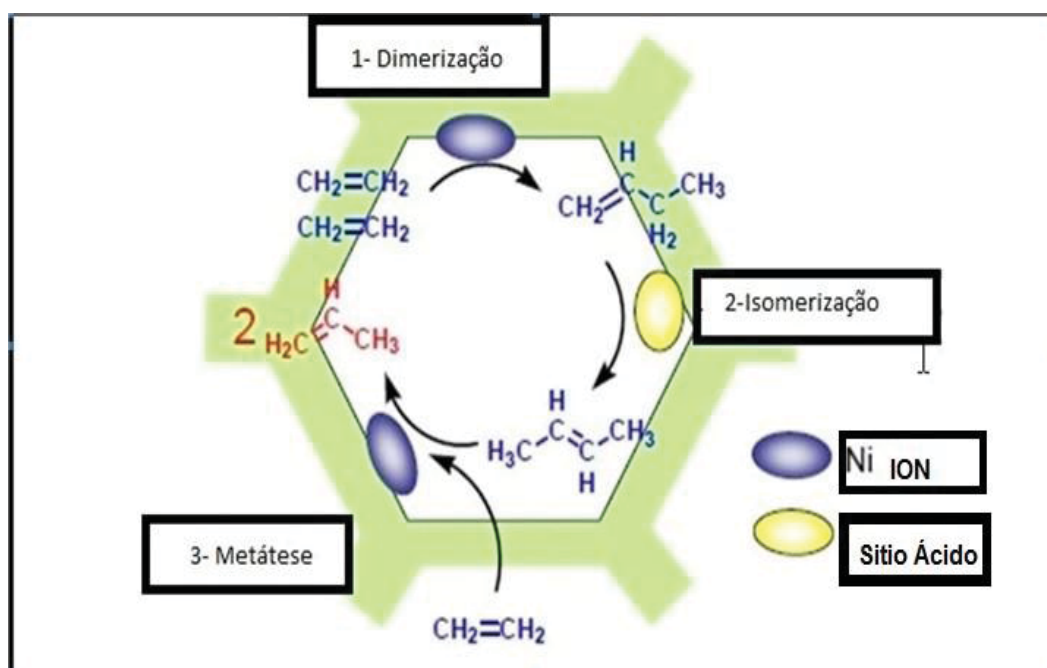
As FIGURAS 06 e 07 mostram de forma esquemática consecutivamente, rotas para produção de propileno a partir de eteno verde.

FIGURA 06: ROTAS PARA A PRODUÇÃO DE PROPILENO VERDE



FONTE: NEXANT (2009)

FIGURA 07: OBTENÇÃO DE PROPENO VERDE A PARTIR DE ETENO VERDE



FONTE: IWAMOTO (2011)

Segundo GIANBETTI & ALMEIDA (2006), existe um movimento para prever os impactos ambientais e com isso, os governos devem desenvolver projetos e políticas para redução de GEE na atmosfera. As inovações tecnológicas de produtos ou processos são importantes para a gestão ambiental, principalmente quando estão relacionadas à proteção do meio ambiente. O desenvolvimento do polipropileno verde vem ao

encontro às questões ambientais uma vez que a segmentação de mercado a qual pertence está voltado ao setor que mais consome plástico no mundo, bens de consumo duráveis e setor automobilístico.

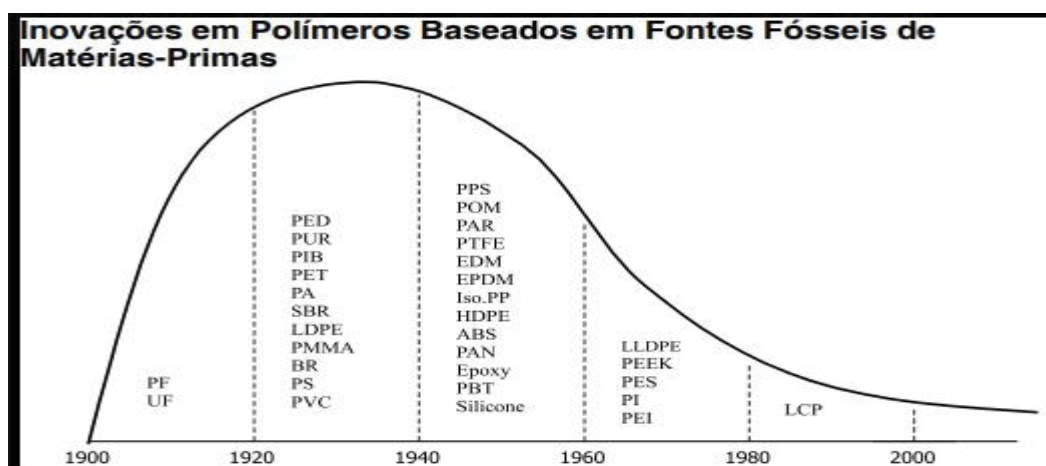
De acordo com BASTOS (2008) os biopolímeros são polímeros produzidos a partir de matérias primas de fontes renováveis, tais como milho, a cana de açúcar, celulose e outras, o PP verde é considerado um biopolímeros, e apresenta um ciclo de vida mais curto quando comparado com aqueles de origem fóssil devido à substituição do petróleo pela matéria-prima vegetal.

Desenvolvido a partir do etanol de cana-de-açúcar, os polietilenos verdes e o polipropileno verde se destinam a suprir os principais mercados internacionais que exigem produtos com desempenho e qualidade superiores, tais como a indústria automobilística, de embalagens alimentícias, cosmética e de artigos de higiene pessoal (Braskem, 2010). Segundo BRITO (2011) a tecnologia desenvolvida ainda é recente e o produto PEAD verde foi produzido pela primeira vez no mundo, em escala industrial pela Braskem, em 2010 na planta situada em Triunfo – RS. BRITO (2011) afirma ainda que uma das vantagens observadas na produção do bioplástico é a ajuda na preservação do meio ambiente, por capturar carbono da atmosfera, durante a fotossíntese da cana-de-açúcar.

Em linhas gerais, afirmando o posicionamento de BASTOS (2008) em função de um cenário de grande volatilidade como é o mercado do petróleo, devido aos aumentos constantes dos preços, e por se tratar de uma fonte de combustível não renovável e, em meio às perspectivas e às projeções de um cenário negativo quanto ao seu esgotamento, e ainda a busca constante através dos tratados entre as nações para a redução do GEE do meio ambiente, existe uma crescente tendência dentro do mercado de combustível renovável para a substituição da matéria prima fóssil por uma renovável.

A FIGURA 08 delimita a curva de inovações para os polímeros baseados em fontes fósseis de matérias-primas. É possível visualizar que as inovações em polímeros quando se trata de uma fonte fóssil de matérias primas, apresentou um decréscimo em escala muito grande a partir da década de 40.

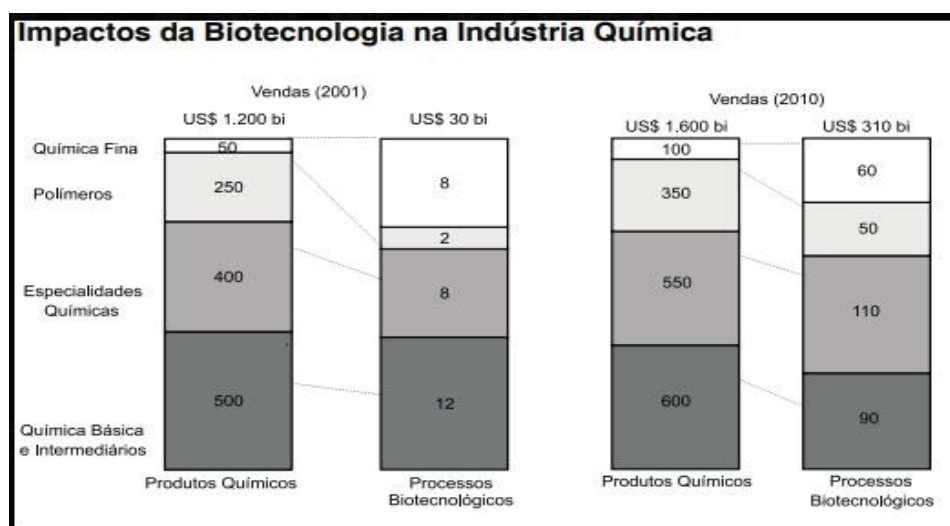
FIGURA 08: INOVAÇÃO EM POLÍMEROS FÓSSEIS



FONTE: BASTOS (2007)

Ainda segundo BASTOS (2007), a inovação tecnológica a partir da década de 80 no mundo recai totalmente no desenvolvimento de polímeros baseados em matérias-primas renováveis e biopolímeros produzidos por microrganismos ou diretamente de plantas. Atualmente os estudos estão voltados para a redução de custos desses produtos e melhorias da qualidade. A FIGURA 09 mostra o impacto da biotecnologia na indústria química na venda de produtos básicos intermediários, especialidades químicas, polímeros e química fina em 2001 e em 2010. Pode ser observado que houve um grande aumento nas vendas de polímeros que usam processos biotecnológicos na sua produção, o que é o caso dos polímeros verdes.

FIGURA 9 – IMPACTOS DA BIOTECNOLOGIA NA INDÚSTRIA QUÍMICA



FONTE: BASTOS (2007)

4.2 A formação da indústria Petroquímica no Brasil

Segundo a Braskem (2018) a atividade petroquímica no Brasil teve o seu desenvolvimento iniciado no Estado de São Paulo, onde nos primeiros anos da década de 50 já estavam instaladas duas fábricas de poliestireno; uma de Plásticos Kopers e outra da Bakol, que operavam com matéria prima (estireno) importada. Havia em operação, também, em Ribeirão do Pires, uma fábrica de poli(cloreto de vinila) - PVC da Indústrias Químicas Eletrocloro, que produzia também o monômero MVC (mono cloreto de vinila), obtido a partir do acetileno proveniente de carbureto de cálcio, e do cloro resultante de eletrólise de cloreto de cálcio. Importavam-se outros produtos como polietileno e fibras de nylon e de poliéster, assim como fertilizantes nitrogenados. Existe a informação de que a primeira fábrica petroquímica brasileira esteve instalada no Paraná e tratava-se de uma planta de formol, da ALBA (BordenIncorporated), que começou sua operação em 1948.

O primeiro grande impulso recebido para consolidação da atividade petroquímica no País foi em 1952, quando se iniciou a construção da Refinaria Presidente Bernardes (RPBC), em Cubatão (SP), sob responsabilidade do Conselho Nacional de Petróleo (CNP), que criaria a base material indispensável para a implantação de uma série de projetos que lançariam mão dos subprodutos do refino do petróleo, ou seja, os projetos petroquímicos. Em 1953 o mesmo CNP deu início à instalação de uma fábrica de fertilizantes nitrogenados (amônia, nitrato de amônia e nitrocálcio), junto à RPBC, e que viria a utilizar como matéria prima os seus gases residuais.

A instituição do monopólio estatal de exploração, produção, refino e transporte de petróleo e seus derivados, e a criação da PETROBRÁS - Petróleo Brasileiro S.A, em 03 de outubro de 1953, deu início a uma fase de crescimento significativo do setor petroquímico, pois o setor passou a contar com a presença de uma empresa de grande porte e que demonstraria sua competência na coordenação da implantação deste ramo da química, tão significativa para o País.

Segundo a PETROBRAS (2018), as atividades da empresa tiveram início em 10 de maio de 1954, dando continuidade às construções da Refinaria e da Fábrica de Fertilizantes de Cubatão - FAFER, que entraram em operação em 1955 e 1958, respectivamente. A oferta pela RPBC de alguns petroquímicos básicos demonstrou o efeito multiplicador que representa a indústria petroquímica, pois já no final da década

de 50, foram instaladas outras quatro unidades industriais que consumiam derivados do refino de petróleo, cujos nomes e produtos estão a seguir listados:

- Companhia Brasileira de Estireno (CBE) (Subsidiária da Koppers Co. Inc.) - Produção de estireno a partir do eteno (1957).
- Union Carbide do Brasil (Subsidiária da Union Carbide Americana) - Produção de polietileno de baixa densidade a partir do eteno (1958).
- Companhia Petroquímica Brasileira (COPEBRÁS) (Subsidiária da Celanese Corp. Americana) - Produção de negro de fumo a partir de resíduo aromático (1958).
- Alba S.A. (Subsidiária da Borden Americana) - Produção de metanol a partir de óleo combustível (1958).

Ainda de acordo com a PETROBRAS (2018) em 1957, o CNP, alegando o perigo da monopolização por parte de empresas multinacionais, baixou nova resolução facultando à PETROBRÁS a produção e comercialização de petroquímicos básicos e outros essenciais, ao mesmo tempo que dava prioridade à distribuição desses produtos à empresas com maior participação de capital nacional. Na mesma época, levando em conta frações que ficariam disponíveis quando a Refinaria de Duque de Caxias (RJ) entrasse em operação, estudava-se a viabilidade de uma fábrica de borracha sintética à base de butadieno e estireno, no Rio de Janeiro, e que foi construída de 1958 a 1961.

Já na década de 60, entre 1964 e 1967, o Grupo ULTRA, associado à Phillips Petroleum e sob a denominação de ULTRAFÉRTIL, implantou em São Paulo uma unidade que a partir de nafta produziria 450 toneladas diárias de amônia, integrando a fabricação de fertilizantes nitrogenados e fosfatados.

Foi criada em 28 de dezembro de 1967 a subsidiária PETROQUISA, a qual tinha o objetivo de estimular a integração entre o setor privado e o setor público no planejamento, ampliar e diversificar atividades no setor petroquímico, e a participar com 25% do capital acionário da Petroquímica União (PQU). A PETROQUISA era a representante do Estado e possibilitou a instalação de vários empreendimentos petroquímicos através do modelo tripartite com representantes nacionais e estrangeiros. O Pólo Petroquímico de São Paulo, que se constituiu no Primeiro Pólo Petroquímico do Brasil, conseguiu combinar os interesses dos acionistas da PQU, com o de empresas desejosas de ampliar sua atuação no setor petroquímico, resultando na constituição das seguintes companhias petroquímicas:

- Companhia Paulista de Monômeros (COPAMO) (UNIPAR, Huls-Bayer, Solvay), para produção de MVC;
- BRASIVIL (UNIPAR, Huls-Bayer), para produção de PVC.
- Poliolefinas S.A. (PETROQUISA, National Distillers, UNIPAR, International Finance Corporation), para produção de polietileno de baixa densidade;
- OXITENO (Grupo ULTRA, PETROQUISA, Rosemberg, Monteiro Aranha, Halcon,) para produção de óxido de etileno e glicol;
- POLIBRASIL (PRONORTE, PETROQUISA, SHELL) para produção de polipropileno;
- Companhia Brasileira de Tetrâmero (UNIPAR), para produção de produtos intermediários, utilizado na fabricação de detergentes, nylon e outras fibras sintéticas.

É muito importante mostrar o histórico da petroquímica brasileira pois graças à implantação dos quatro polos petroquímicos localizados estrategicamente em São Paulo (o formado pela Petroquímica União em São Paulo, que entrou em operação em 1972), o da Bahia, o do Rio Grande do Sul, e o do Rio de Janeiro, ainda não concluído, hoje, empresas produtoras de polímeros e dependentes de monômeros e insumos do petróleo podem se instalar no sudeste, nordeste e sul do país. Em 1957, no nordeste, quando a indústria petroquímica brasileira era ainda incipiente, para a obtenção de eteno pequenas unidades alcoolquímicas que produziam principalmente cloreto de etila e derivados acéticos foram instaladas e a matéria-prima era obtida através da desidratação do etanol, principalmente, o da mandioca. Em 1958 a Petrobrás começou o fornecimento de eteno e propeno a indústrias pioneiras instaladas em São Paulo. No entanto, foi somente com a entrada de operação do segundo polo petroquímico, que de fato, a indústria de polímeros no Brasil começou o seu desenvolvimento mais expressivo, apesar da indústria química já contar com vários empreendimentos importantes (Costa, 1996).

O segundo polo petroquímico a entrar em operação no Brasil foi o de Camaçari, na Bahia, nos anos de 1977-1978. Em seguida, em 1982-1983, entrou em operação o polo petroquímico de Triunfo, no Rio Grande do Sul. O Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (Comperj), localizado em Itaboraí, teve suas obras iniciadas em 2008 e a Petrobrás prevê que a conclusão das obras da Unidade de Processamento de Gás Natural ocorrerá em 2020.

A dinâmica para a produção de polímeros ocorre da seguinte forma, as indústrias de primeira geração fornecem os produtos básicos que são monômeros e solventes (eteno, propeno, benzeno, p-xileno etc) às indústrias de segunda geração, que são as que produzem polímeros e ficam localizadas ao redor dos polos petroquímicos. Estas, mandam os polímeros para as indústrias de terceira geração, também chamadas de indústrias de transformação que processam os polímeros e produzem as peças plásticas, filmes, embalagens etc em todo o Brasil (Costa, 1996).

É interessante notar que há refinarias em todo o país, regiões norte, sul, sudeste e nordeste. Essas refinarias produzem combustíveis e/ou lubrificantes em todo o Brasil. Em Pernambuco, fica a Refinaria Abreu e Lima, no Rio Grande do Norte fica a Refinaria Potiguar Clara Camarão, na Bahia fica a Refinaria Landulpho Alves, no Ceará fica a Refinaria Lubrificantes e Derivados do Nordeste (Lubnor), no Rio de Janeiro fica a Refinaria de Duque de Caxias (Reduc), no Paraná ficam a Unidade de Industrialização do xisto (SIX) e a Refinaria Presidente Getúlio Vargas (Repar), no Amazonas fica a Refinaria Isaac Sabbpa (Reman) e em São Paulo ficam as Refinarias Capuava (Recap), Presidente Bernardes (RPBC), Paulínia (Replan) e a Henrique Lage (Revap). Da mesma forma que as indústrias de terceira geração estão espalhadas por todo o Brasil para o fornecimento de produtos plásticos para os estabelecimentos comerciais que os vendem à população, as refinarias também ficam em todas as regiões do território nacional, de forma que possa atender à demanda de combustíveis e lubrificantes do país.

4.3 Indústria do Plástico: Terceira Geração

As indústrias de terceira geração, ou as denominadas de indústria de transformação utilizam processos como os de extrusão, injeção, termoformação, calandragem, rotomoldagem etc., para fornecer ao mercado os produtos acabados e as embalagens plásticas. Atualmente, as indústrias de terceira geração enfrentam uma alta competitividade de mercado e como se não bastasse a competitividade global, ainda existem questões ambientais, de eficiência energética e claro, o fator da inovação para impulsionar esse mercado. Um dos mercados que tem se mostrado muito promissor é o de polímeros "verdes".

Existe no setor de polímeros verdes um nicho de mercado relacionado ao desenvolvimento de produtos ambientalmente amigáveis. Com isso, alguns estudiosos MOHANTY, MISRA E DRZAL (2002), descrevem que a tendência para a temática de sustentabilidade e da eco-eficiência têm estimulado o desenvolvimento de novos

materiais, produtos e processos, ou seja, a química "verde" vem buscando esforços em torno do desenvolvimento de plásticos biodegradáveis e biopolímeros e na busca pela utilização de insumos de fontes renováveis.

Para BARNEY (2001) quando um determinado produto ou matéria prima, como é o caso do petróleo, é um recurso escasso ou limitado, cria-se o potencial para o estabelecimento de vantagens competitivas que podem dar origem a um novo produto de desempenho superior e sustentável, desde que empresas concorrentes não consigam recursos equivalentes. Desta forma, polipropileno e polietilenos verdes constituem um mercado potencialmente interessante, onde hoje, somente a Braskem atua.

Apesar de já se ter falado muito sobre a necessidade de novos produtos e novas matérias primas é necessário compreender alguns motivadores estratégicos para investir em biopolímeros como polietilenos e polipropileno verdes, ou também, o chamado plástico verde.

Segundo REIS (2009) a submissão de empresários a ciclos de preços, como é típico no caso de commodities (ativos, papéis), o baixo nível de integração vertical das indústrias craqueadoras de nafta e das processadoras de petroquímicos, a tendência de verticalização de competidores internacionais, como é o caso de alianças e aquisições envolvendo empresas petrolíferas e petroquímicas européias, as grandes oscilações dos preços do petróleo no mercado internacional, são fatores extremamente relevantes quando se pensa na importância da relação que o PE verde tem com o mercado, em especial no quesito da sua diferenciação em relação ao PE petroquímico.

Assim, é possível afirmar que o etanol emerge como uma importante opção de matéria prima para a produção de polímeros e estratégia energética, apresentando inclusive um alto valor agregado ao produto, o que traz grande potencialidade ao mercado, especialmente mercados como Europa e Japão. Além disso, um atrativo a parte nesse mercado é o fato de que as indústrias de transformação não precisam se adaptar para a produção do polímero a partir do etanol, as adaptações se necessárias, serão pequenas, o que de certa forma viabiliza a introdução do produto sem custo adicional.

Pode-se avaliar que a indústria dos "plásticos", trata-se de um mercado muito importante tanto no Brasil, quanto para o mundo, uma vez que os "plásticos" mais importantes são produtos muito utilizados por diferentes segmentos industriais como mostrado na FIGURA 9.

Os primeiros materiais plásticos empregados na indústria, segundo levantamento realizado por MARK (1988), foram obtidos de produtos naturais, por modificação química, como nitrato de celulose (da celulose de algodão), a gallalite (da caseína do leite) e a ebonite (da borracha natural). Já em relação aos primeiros plásticos sintéticos comercializados sob a forma de artefatos, foram a resina fenólica - PR, conhecida como Bakelite, em 1910, e mais tarde, na década de 30, o poli(cloreto de vinila) - PVC, o poli(metacrilato de metila) - PMMA e o poliestireno - PS. Na década de 40 surgiram o PEBD e o poliuretano - PU. Na década de 50, apareceram o poliacetal - POM, PEAD, o PP e o policarbonato - PC. Nessas décadas ocorreu um grande desenvolvimento da química de polímeros.

Em um estudo realizado por MARK (2004), é ressaltado que a maior parte dos polímeros industriais são destinados ao mercado de plásticos. Desde a década de 90, o Brasil tem apresentado uma capacidade instalada para a produção de polímeros que ultrapassa os 4 milhões de toneladas por ano. Segundo a ABIPLAST (2014), a metade da produção de plásticos se refere às poliolefinas, as quais são designadas tecnicamente de plásticos de commodities. As commodities são produtos que têm a sua negociação na bolsa de valores, por apresentar um grande interesse por parte do mercado financeiro mundial em sua produção, pesquisa e comercialização. São produtos que elevam o valor agregado de uma parte da matéria prima. Essa matéria prima passa então a ter um representante - uma empresa, geralmente quem a produz e a oferta no mercado. Assim, essa empresa acaba se tornando de grande interesse de investidores externos e internos de um país. Essa empresa abre o seu capital, é dividida em partes e negocia seus "papéis" ou também chamado de "ativos" ou ainda, suas "commodities" na bolsa de valores (ASSAF, 2012). Nas sociedades onde o que predomina é o capital, a discussão se dá em torno de como a empresa que desenvolve a pesquisa, estuda o produto e realiza a fabricação se relaciona com o mercado.

Em um estudo desenvolvido por LANCELLOTTI (2010), é demonstrado que o mercado atual de biopolímeros, de polímeros biodegradáveis e polímeros verdes está representada por: Cargil (PLA); Biomater (amido); PHB Industrial (PHB, PHB-HV); Basf (Ecoflex, blenda de Ecoflex/Amido - Ecobras e Blenda de Ecoflex/PLA- Ecovio); CornProducts (amido e Ecobras); e, Perstorp (PCL). O autor ressalta que tanto no curto como no médio prazo, os biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes não representam uma ameaça para a indústria petroquímica, porém existe uma convergência mundial sobre a necessidade de novas tecnologias, novos materiais, novos

produtos cujo diferencial tem o apelo da sustentabilidade e biodegradabilidade. Portanto, no longo prazo "a indústria petroquímica" deve estar atenta a essas novas tecnologias se os interesses destas não corroborarem.

Na verdade, a ASTM 883-89 considera biopolímeros os materiais que são biodegradáveis, ou seja, na presença de microorganismos tais como fungos, algas ou bactérias são convertidos em dióxido de carbono. Outros autores como Vilaplana (2010) e Brito (2011) definem biopolímeros como polímeros ou copolímeros produzidos através de fontes renováveis que podem ser biodegradáveis ou não. Assim, polietilenos verdes podem ser considerados biopolímeros pois são produzidos a partir de fonte renovável, mesmo não sendo materiais biodegradáveis.

Um aspecto interessante do estudo realizado por LANCELLOTTI (2010) é o fato que o preço do barril do petróleo que pode ser politicamente controlado, a depender dos interesses dos maiores produtores mundiais, enquanto o preço do eteno verde depende de fatores mais técnicos tais como clima, tipo de matéria-prima utilizada na produção do etanol, tecnologia empregada na desidratação do etanol etc. Se apenas aproximadamente 4% do petróleo é usado na indústria de polímeros e o restante é principalmente aplicado no setor de energia, certamente o desenvolvimento e produção de fontes de energia alternativa (tecnologias limpas) tais como a eólica, das marés, solar, hidráulica, nuclear etc, dependem muito do interesse de grandes empresas. Dessa forma, a substituição da energia fóssil do petróleo por outras tecnologias limpas, sem dúvida acarretaria em uma redução de emissões de GEE muito maior no meio ambiente do que a causada pelo uso do petróleo na indústria de plásticos. No entanto, a poluição ambiental causada pelos plásticos, materiais de baixa densidade que muitas vezes são descartados na forma de embalagens em locais inadequados, contaminam oceanos, rios e cidades de uma forma muito destrutiva, afetando de forma acentuada a flora e a fauna do planeta (Gall et. al. 2015).

O consumo de plástico no mundo é grande. Geyer et al. Estimam que 2500 milhões de toneladas de plásticos, equivalente a 30% do plástico produzido entre 1950 e 2015, está em uso. Em torno de 4900 milhões de toneladas, 60% desse plástico produzido, foram descartados e estão acumulados em aterros sanitários ou no meio ambiente (Geyer et. Al., 2017). Os EUA são os maiores consumidores, segundo a ABIPLAST (2014), consomem mais de 43 milhões de toneladas. O consumo mundial aproximado de 2012 foi de 120 milhões de toneladas anuais. Ainda segundo a ABIPLAST (2014), existiam no Brasil em 2014, 7.898 empresas no setor de

transformação do plástico, empregando mais de 220.000 trabalhadores. A maioria dessas empresas são micro e pequenas, e normalmente gerenciadas por núcleos familiares. Esse setor comporta uma segmentação de mercado, o qual o setor de embalagens é o segmento que mais utiliza plástico no Brasil, correspondendo a mais de um terço de todo o consumo brasileiro.

Outro fator limitante para o desenvolvimento e dessa forma para a prospecção tecnológica de biopolímeros, incluindo a relação com o mercado, se refere às rotas atuais de produção as quais demonstram pouca competitividade para o crescimento deste segmento. Estima-se que a capacidade mundial da produção de biopolímeros não ultrapassou 1 milhão de tonelada por ano segundo a EUROPEAN BIOPLASTICS (2011), fazendo parte deste mercado os biopolímeros: poli(ácido láctico) - PLA, polímeros à base de amido, o polietileno verde, o poli(hidroxialcanoato) - PHA e alguns outros poliésteres compostáveis.

Segundo estudos realizados por FALCONE (2007), é sabido que existe um aumento do consumo de plásticos e que no futuro, parte desse material será descartado no meio ambiente. Por outro lado, o estudo revela que os biopolímeros ainda não são capazes de competir com os polímeros tradicionais, seja devido ao custo ou ao desempenho. Ainda no estudo de FALCONE (2007) foi realizado um levantamento para avaliar o número de patentes em função do país de depósito, e os dados demonstraram que os Estados Unidos e o Japão detêm o maior número de patentes no setor de biopolímeros e polímeros biodegradáveis, sendo que os Estados Unidos é o país com leis mais rígidas em relação aos materiais ambientalmente aceitáveis, apresentando por exemplo, leis de reciclagem e leis que requerem instalações comerciais para separar os recicláveis.

No estudo feito por NARAJAN (2004), embora a Alemanha não esteja entre os países que possuem o maior número de patentes na área de polímeros, incentiva a utilização dos materiais ambientalmente corretos ao lado dos Estados Unidos e Japão. Um exemplo prático da Alemanha, é a empresa Basf, que mesmo incentivando a utilização destes materiais possui poucas patentes nessa área.

Outro dado bem interessante instigado por FALCONE (2007), foi que em seu estudo encontrou 357 empresas com patentes na área de biopolímeros e polímeros biodegradáveis. No entanto, foram selecionadas as que se destacaram, apenas três importantes patenteadoras nessa área, Procter & Gamble, Monsanto e Metabolix, e foi identificado no estudo outras empresas fortes como Shimadzu, Canon, e Kanebo.

4.4 O etanol Brasileiro e a sua geoeconomia

Segundo o SENSO CORRETORA (2007), o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo e saiu na dianteira da fabricação de energia natural, limpa e renovável. O desenvolvimento dessa cultura no Brasil é favorável devido a questões climáticas, abundância de terras férteis e mão de obra de baixo custo. Além disso, o desenvolvimento de tecnologias no setor alcoolquímico foi incentivado desde a década de 70, o que coloca o Brasil hoje em uma posição privilegiada em relação à produção de etanol de cana-de-açúcar. Por outro lado, com as crises mundiais de petróleo, o Brasil precisou exercer um papel estratégico de desenvolvimento de pesquisas na área de sustentabilidade de combustível para abastecer o mercado interno.

Na década de 70, no esforço da liberação da dependência do petróleo, foi criado o Programa Nacional do Alcool, em 14 de novembro de 1975. O programa tinha como objetivo desenvolver as técnicas de aperfeiçoamento dos insumos para a produção de álcool etílico, sendo que na primeira etapa da produção os esforços foram voltados à produção de álcool etílico anidro para ser acrescentado à gasolina, iniciativa que durou de 1975 a 1979. Segundo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2012) o Instituto do Alcool e Açúcar, através da resolução 01/77, classificou o álcool em três tipos: 1- álcool refinado para a indústria química, álcool anidro para misturar à gasolina e o álcool combustível.

No período de 1977 a 1979, ocorreu uma expansão da produção de álcool de cana-de-açúcar para atender a demanda que aumentava diante do crescente mercado de açúcar nacional e internacional. O mercado do etanol após passar por duas fases bem distintas, a de uso como aditivo da gasolina e depois como álcool hidratado para ser usado como combustível puro, em 1985, frente à crescente demanda, aos altos preços da gasolina e à produção de carros movidos a álcool, passou a ser considerado um produto essencial para a economia nacional.

Para SHIKIDA (1998), o Proálcool está dividido em três fases: 1- expansão moderada que vai de 1975 a 1979, a qual o governo investiu 75% do montante; 2- expansão acelerada, que foi de 1980 a 1985, onde o governo era responsável por 56% dos investimentos, e 3- desaceleração e crise, que foi de 1986 a 1996, com 39% de participação do capital estatal.

Sendo assim, quando havia quedas no preço do barril de petróleo e elevação dos custos de produção para o etanol, o segmento da indústria Petroquímica se destacava e

com isso, surgiu a necessidade de inovações tecnológicas para o segmento alcoolquímico, inicialmente, nos combustíveis e posteriormente, no seu uso para a indústria do plástico.

O mercado para o etanol se mostrou promissor depois da crise do petróleo e em 2003, com o lançamento do carro flex - alcool e gasolina. Hoje, segundo a FENABRAVE (2018), os carros flex correspondem a 90% dos carros vendidos no Brasil.

Os maiores produtores mundiais do etanol são Estados Unidos e em segundo lugar o Brasil, ambos correspondem a 90% da produção mundial de etanol. Para ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (2014), a principal característica do etanol é a concentração de mercado nas atividades no Brasil e nos Estados Unidos, pois em 2014, representavam os países com 80% e 72% do consumo total de etanol combustível no mundo, respectivamente.

Ainda segundo a ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (2017), em 2014 a produção e consumo norte-americano foi de 57 e 53 bilhões de litros de etanol, respectivamente, enquanto que no Brasil, foi de 28 e 27 bilhões de litros de etanol. A realidade é que para ambos os países o custo de produção do etanol é baixo se comparado aos demais países do globo, mas vale ressaltar que o custo de produção do etanol de cana-de-açúcar é ainda mais baixo que o custo de produção do etanol do milho. A cana-de-açúcar produz 7 mil litros de etanol por hectare enquanto o milho produz 3,8 mil litros de etanol por hectare. Além disso, como já mostrado na TABELA 01, o etanol do milho tem balanço energético negativo.

Segundo RODRIGUES (2011) o bioetanol pode ser obtido de fontes de biomassa tais como cana-de-açúcar, beterraba doce, milho, trigo e mandioca, entre outras. Os Estados Unidos atualmente são o maior produtor de bioetanol obtido a partir de milho, porém o custo chega a ser três vezes superior ao derivado da cana-de-açúcar. A Europa também produz bioetanol, porém bem menos e a partir de beterraba doce e de batata.

Na produção de biodiesel, utiliza-se etanol ou metanol, que podem ser verdes e o principal subproduto é o glicerol, que também pode ser usado na síntese de vários polímeros. O biodiesel pode ser produzido a partir de cereais tais como girassol, soja, canola e também do óleo da palma. A Alemanha é o maior produtor de biodiesel a partir do girassol e da canola. O biogás é produzido por digestão anaeróbica de estrumes,

gramas, rejeitos agrícolas, orgânicos e em aterros sanitários e pode também ser aproveitado para a produção de energia ou insumos para a produção de biopolímeros.

O etanol pode ser obtido de diferentes fontes alternativas, mas a cana-de-açúcar é a matéria-prima mais importante e a base de toda a produção alcooleira no Brasil (MENENGUETTI, 1999). Isso foi possível devido à existência, hoje, de uma estrutura agro-industrial bem montada, resultado de pesquisas iniciadas em 1969, com a criação do Centro de Tecnologia Copersucar que objetivava investir no desenvolvimento de variedades de cana-de-açúcar mais produtivas e agregar qualidade à produção de açúcar e etanol. Embora a Cooperativa de produtores de cana-de-açúcar e Álcool do Estado de São Paulo tenham sido fundados em 1959, a Copersucar pode ser considerada um marco para o desenvolvimento das tecnologias da produção de etanol.

O desenvolvimento de novas variedades de cana-de-açúcar, com linhagens de plantas que conseguem reter o nitrogênio atmosférico, dispensando fertilizantes nitrogenados, o uso de mudas saudáveis, o planejamento da lavoura, otimização de colheitas, erradicação de ervas daninhas, o uso e o desenvolvimento de máquinas e implementos adaptados ou desenvolvidos especificamente para a cana-de-açúcar, o uso do vinhoto como fertilizante, dentre outras iniciativas foram essenciais para o alcance de uma posição privilegiada do Brasil em relação às tecnologias de produção de etanol de cana-de-açúcar (Costa, 1996).

De acordo com os dados pesquisados por NEVES (2010), o PIB do setor sucroenergético foi de US\$ 28,2 bilhões o que equivale a 2% do PIB brasileiro de 2010. Ainda em seu estudo, os principais produtos do setor no mercado interno e externo foram: etanol hidratado, etanol anidro, etanol não-combustível, açúcar, bioeletricidade, levedura e créditos de carbono.

Segundo LIMA (1995) e RAMALHO FILHO (1992), a fase pioneira da indústria Alcoolquímica no Brasil ocorreu de 1920 a 1957, com a operação de unidades alcoolquímicas de pequeno porte que produziam principalmente cloreto de etila, derivados acéticos e etanol. Nessa época não havia ainda no Brasil unidades petroquímicas. Na década de 30 foi criada a Usina de Álcool Motor de Mandioca do Estado de Minas Gerais (Usina Gravatá) em Divinópolis. A Usina Gravatá entrou em operação em 1932 e funcionou até 1942, tendo produzido uma média de 5 milhões de litros de combustível a partir de mandioca. Durante a Segunda Guerra Mundial, houve um aumento significativo na produção de álcool na Usina Gravatá devido à escassez de combustível. Nessa época o governo estadual incentivou a compra de carros movidos a

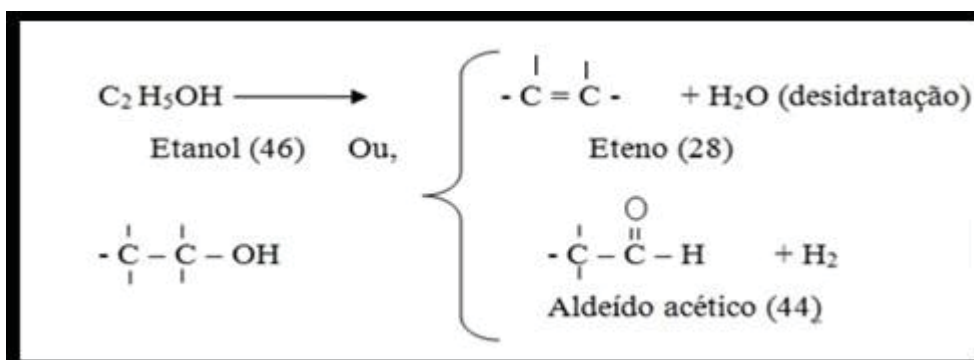
etanol, mas, devido à produção de etanol a partir da cana-de-açúcar ser mais eficiente, a usina entrou em crise e deixou de produzir combustível.

Industrialmente, a cana-de-açúcar é uma matéria-prima melhor do que a mandioca, a beterraba, a batata, o milho ou a celulose, pois é sacarínea. A mandioca necessita de uma etapa de sacarificação onde o amido é transformado em açúcares fermentescíveis. No entanto, tem potencial para altos rendimentos de álcool por hectare de terra, requer qualidade de terra inferior que a utilizada no cultivo da cana-de-açúcar, terras fracas improdutivas para a cana-de-açúcar podem ser usadas, possui uma alta tolerância a doenças e a ventos, pode ser mantida armazenada durante 48h após a colheita sem que ocorra uma deterioração significativa, as lascas de mandioca podem ser secas até umidade de 20% para armazenamento estável de até um ano, a fermentação pode ser feita sem ácidos ou com o uso de nutrientes em pH neutro que minimiza a corrosão de equipamentos e o alto teor de proteína das folhas de mandioca pode ser aproveitado na alimentação de animais (Costa, 1996).

Já o processo para a cana-de-açúcar, segundo a UNICA (2006), tem que ser mais rápido, pois a cana-de-açúcar é um vegetal que tem a necessidade de ser processada, num intervalo de no máximo 24 horas entre o corte e a utilização. Os principais produtos da cana-de-açúcar, porém não únicos, são açúcar e etanol. No Brasil na década de 70 ocorreu uma expansão da produção de etanol de cana-de-açúcar, principalmente porque esse vegetal foi escolhido para produzir combustível. Os fatores que colaboraram para essa escolha foram a grande extensão territorial do Brasil, o clima e o investimento em tecnologia que estava sendo feito na produção de etanol.

O etanol é melhor aproveitado na produção de aldeído do que de eteno já que há uma maior perda de massa na produção da olefina como pode ser observado na EQUAÇÃO 01.

EQUAÇÃO 01: ETANOL E A FORMAÇÃO DE ETENO OU ALDEÍDO

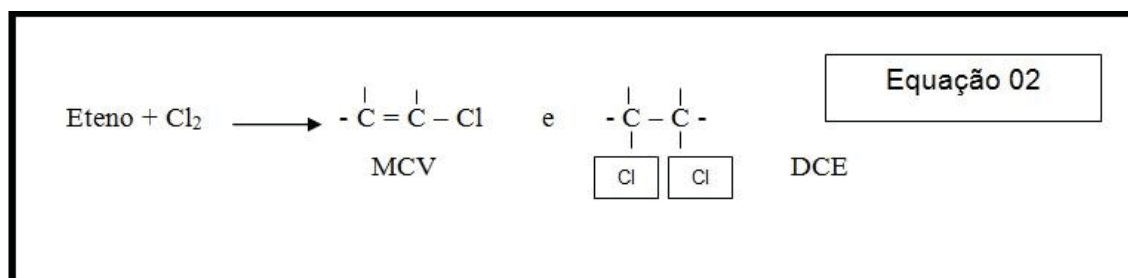


FONTE: FURUMOTO (2011)

Por outro lado, o eteno do etanol contém um menor teor de $C3^-$ e $C4^-$, o que poderia afetar o desempenho dos produtos ligeiramente, PEAD e PELBD. O investimento por capacidade instalada para a desidratação do etanol é menor do que a do craqueamento e fortalece o setor do açúcar e do álcool.

A desidratação catalítica do etanol pode ser feita segundo um esquema isotérmico para pequenas capacidades ou segundo um esquema adiabático, viável para grandes capacidades. O processo adiabático foi desenvolvido pelo CENPES para a Salgema Indústrias Químicas S/A com capacidade para produzir 60.000t/ano de eteno. A Salgema produzia em Maceió 60.000t/ano de eteno para produzir mono cloreto de vinila (MVC) e dicloro etano (DCE) evitando o transporte inviável de cloro para outras regiões. A EQUAÇÃO 02 mostra a formação de MVC e DCE a partir do eteno.

EQUAÇÃO 02: FORMAÇÃO DO MVC E DCE A PARTIR DO ETENO:



FONTE: FURUMOTO (2011)

4.5 BRASKEM e o Polietileno verde

De acordo com a BRASKEM (2018) o processo do seu surgimento, no contexto histórico partiu do grupo Odebrecht. A história mostra que ao longo dos anos outras empresas foram sendo absorvidas e incorporadas ao grupo Odebrecht, o qual se tornou muito forte nesse segmento petroquímico no país. O histórico do surgimento do grupo Braskem que ocorreu em 2002 e foi iniciado em 1979, quando ocorreu a compra de 33% da empresa CPC. Em 1987, o grupo Odebrecht passou a participar das atividades do grupo Salgema e Unipar. Em 1992, a Odebrecht assumiu os grupos PPH e Copesul. Em 1995, a Odebrecht criou a OPP e assumiu a CPC e a CQR. Em 2001, em parceria com o Grupo Mariani, a Odebrecht adquiriu o controle da Copene e da Polialden. E finalmente em 2002 surge a Braskem da integração da Trikem, Proppet, Nitrocarbono e Poliaden. Nesse contexto histórico são 23 anos de história entre absorção e integração de outras empresas do segmento químico até a formação da Braskem que produz

principalmente PP, PEs e PVC de fonte fóssil e atende aproximadamente 70% da demanda brasileira desses materiais.

No ano de 2003 a Braskem foi consagrada como a empresa que teve maior valorização na Bolsa de Nova York. Em 2004 foi implantado o Programa de Inovação Braskem (PIB) e é nesse ano que a empresa consolida a sua liderança no mercado regional de resinas termoplásticas – PE e PP e PVC. Outro fato ocorrido, de suma importância na história da empresa é que neste ano a Braskem foi marcada pela assinatura da Declaração de Produção Mais Limpa, viabilizada pela Organização das Nações Unidas (ONU). Com isso, em 2005 passa a integrar o ISE – Índice de Sustentabilidade Empresarial da Bolsa de Valores de São Paulo (Bovespa) devido à sua situação socioambiental. Em 2006 a Braskem comprou a Políteno, a terceira maior produtora de polietileno no Brasil, iniciando a fase de consolidação petroquímica. Em 2007 a empresa anunciou o polietileno verde, produto exclusivo, fabricado a partir de fonte renovável, o etanol da cana-de-açúcar, que passou a ser conhecido como plástico verde. Em 2008 a Braskem inaugurou a unidade de Paulínia, produtora de polipropileno, que seria o primeiro projeto greenfield da empresa. Em 2009 a empresa formaliza a criação da joint venture Braskem-Idesa para a implantação de um projeto voltado à produção de polietileno no México, e nesse ano ocorre a implantação da pedra fundamental da planta de eteno verde, em Triunfo (RS). Em 2010 a Braskem adquiriu a Quattor e lançou o selo “I’m Green TM “. Em 2011 a Braskem realiza a aquisição dos ativos de polipropileno da Dow Chemical e incorpora duas fábricas nos Estados Unidos e duas na Alemanha.

Em resumo, em sua primeira década de existência a Braskem chega a 36 unidades industriais e mais de 7.600 integrantes. O sucesso com as suas atividades dentro do campo corporativo ultrapassou fronteiras e em 2013 a Braskem passou a integrar a 1ª carteira do índice Dow Jones de Sustentabilidade. Em 2014 a empresa anunciou a construção de uma nova fábrica de resinas da marca UTEC nos EUA. Em 2015 a empresa lançou o programa que estimula empreendedores no desenvolvimento de soluções socioambientais inovadoras que possam melhorar a vida das pessoas por meio do uso do plástico, a Braskem Labs. A Braskem conta com Centros de Tecnologia e Inovação e mantém acordos de cooperação com universidades e instituições de pesquisa no Brasil e no exterior. Em 2016 a Braskem inaugurou o Complexo Petroquímico do México com a capacidade de produção de 1,05 milhão de tonelada de eteno e polietileno por ano. Nesse mesmo ano a Braskem levou o plástico verde para o

espaço através da parceria com a Made in Space. No ano de 2017 a empresa inaugurou a sua nova planta de Polietileno de Ultra-Alto Peso Molecular (PEUAPM) no Texas, EUA. E para finalizar a linha do tempo, no ano de 2018 a Braskem lançou a linha Braskem Evance, uma família de resinas modificadas de EVA, uma nova resina de fonte renovável, uma inovação sustentável da marca “I’m GreenTM”, selo esse que pode ser observado na FIGURA 10.

FIGURA10: SELO “I’m GreenTM”



FONTE: BRASKEM (2018)

4.5.1 Inovação e desenvolvimento tecnológico da Braskem para os PEs verdes

O PE verde é produzido no pólo petroquímico de Triunfo (RS), com a capacidade de produção de 200 mil toneladas anuais, tendo sido investidos US\$ 290 milhões de dólares na planta. A transformação do eteno verde em polietileno verde I’m GreenTM é realizada na mesma localização, ou seja, em Triunfo, mas a polimerização é realizada em diferentes reatores. (VISITA Técnica realizada em 15/3/2019 pela autora). O etanol utilizado na produção do PE verde é fornecido em grande parte através de contratos firmados com os principais produtores nacionais, cuja relação com a Braskem é regida pelo Código de Conduta para Fornecedores de Etanol (CCFE), de forma que boas práticas sejam implementadas (MENEGUETTI, 1999).

A Braskem fornece polietileno I’m GreenTM (BRASKEM, 2018), mas exige que o PEAD ou o PELBD de fonte renovável não sejam misturados com resinas obtidas a partir de nafta ou gás natural, a não ser para garantir bom desempenho técnico. Nesses casos, o cliente deve maximizar o conteúdo de fonte renovável do produto de forma que o conteúdo renovável seja de pelo menos 51%. A Braskem exige também a divulgação de qualquer produto que contenha em sua composição o PEAD ou o PELBD verdes de forma transparente, mencionando a quantidade de polímero de fonte renovável e a

empresa dispõe de diferentes tipos de assinaturas para o uso do selo I'm GreenTM. A FIGURA 11 mostra exemplos do selo I'm GreenTM da Braskem em alguns produtos e na planta industrial (Braskem, 2019).

Outro ponto relevante é a respeito do escoamento do etanol do Estado de São Paulo até Trinfo – RS, que não ocorre através do modal ferroviário apesar de haver uma ferrovia próxima à unidade de Triunfo. O transporte do etanol desde as usinas até a planta de Triunfo é rodoviário, o que acarreta em emissões que não fazem parte do ciclo da produção de etanol. Assim, o balanço das emissões deveria ser contabilizado na produção do eteno verde.

FIGURA 11 - ASSINATURAS DISPONIBILIZADAS PELA BRASKEM PARA PRODUTOS QUE UTILIZAM O SELO I'M GREENTM.



FONTE: BRASKEM (2018)

Os PEs verdes— I'm Green TM são considerados biopolímeros drop-in, pois substituem os PEs convencionais sem a necessidade de investimentos em novos maquinários de transformação para o plástico (MOHANTY, 2002) e (DE PAOLI, 2008).

Em 2010 a empresa Vinçotte certificou o conteúdo renovável dos polietilenos verdes da Braskem. O conteúdo renovável é um dos atributos mais importantes dos

polietilenos e polipropileno verdes e mede a quantidade de carbono de origem renovável expresso como um percentual da massa total do material ou produto (HEINZEN, 2011). Vários órgãos certificadores na Europa, EUA e Ásia concedem rótulos para o conteúdo renovável de um material ou produto. A Braskem realiza as análises do C14 de seus polietilenos verdes nesse laboratório. Quando uma empresa recebe a classificação máxima conferida pela Vinçotte, equivalente a quatro estrelas, os produtos daquela empresa podem utilizar o selo “Ok Biobased” (SCOTT, 2002), uma identificação internacional concedida para produtos comprovadamente de fonte renovável. O conteúdo renovável do PELBD verde poderia ser aumentado através da produção de buteno e hexeno de origem vegetal. Possivelmente, o custo da produção dos monômeros verdes buteno, propeno e hexeno a partir do etanol da cana-de-açúcar, não são economicamente viáveis (NEVES, 2010). No caso do PE I’m greenTM, mesmo que misturado ao fóssil, se a mistura tiver pelo menos 51% do polímero verde, já é considerado verde e pode receber o selo I’m greenTM, o que acarreta em ganhos de marketing e imagem da empresa perante os consumidores. Assim, mesmo com a diluição do produto verde com o fóssil, o que acarreta em um volume de material 49% maior às custas do aumento da porcentagem do polímero fóssil, o produto pode receber o selo I’m greenTM e ter as vantagens associadas a este diferencial.

Os polietilenos verdes da Braskem (Plástico verde I’m greenTM) são os únicos produzidos em escala industrial no mundo. Os PEs convencionais (PEAD e PELBD) podem ser substituídos pelos polímeros verdes equivalentes, já que são nominalmente produtos iguais. No entanto é possível que sutis diferenças existam já que o eteno oriundo da desidratação do etanol é mais puro do que o oriundo do fracionamento do petróleo (REIS, 2009) e (RODRIGUES, 2011).

4.5.2 Créditos de carbono como instrumento econômico de descarbonização do meio ambiente

O marco regulatório para o mecanismo de desenvolvimento limpo é o protocolo de Kyoto, assinado em 11 de dezembro de 1997 no Japão. O Protocolo de Kyoto é um instrumento internacional, ratificado em 15 de março de 1998 e que entrou oficialmente em vigor em 16 de fevereiro de 2005. O protocolo representou um marco nos esforços internacionais para o enfrentamento das mudanças climáticas, estabelecendo um compromisso legal de redução das emissões antrópicas de gases de efeito estufa. O destaque para esse marco regulatório é que permitiu a precificação dos gases do efeito

estufa e a transação de certificados de redução entre as partes signatárias, o que representa um incentivo para investimento em tecnologias alternativas e menos emissoras (LANCELLOTTI, 2010).

Segundo a Bolsa de Valores de São Paulo (2018), os créditos de carbono são papéis negociados e precificados na bolsa de valores. Esses créditos podem ser vistos como “certificados” que empresas, pessoas ou países compram para permitir a emissão de Gases do Efeito Estufa (GEE), onde 01 Crédito de Carbono corresponde a uma tonelada de carbono. Os gases do efeito estufa são convertidos em unidade de dióxido de carbono equivalente (CO_2e) e que pode ser reduzida, evitada, ou sequestrada para compensar as emissões que ocorrem em outros lugares ou em outras atividades. Uma tonelada de CO_2e (gás carbônico equivalente) corresponde a 1 crédito de carbono. O potencial de dano do CO_2 é o resultado da multiplicação das toneladas emitidas do GEE pelo seu potencial de aquecimento global. O potencial de aquecimento do gás carbônico foi estipulado como 1, o gás metano, por outro lado, tem potencial de aquecimento 21, ou seja, uma tonelada de metano reduzida corresponde a 21 créditos de carbono. O óxido nitroso tem potencial de aquecimento global de 310 e o hexafluoreto de enxofre, de 23.900 (BOVESPA, 2018).

Ainda de acordo com a BOVESPA (2018) o ativo de carbono é precificado através da bolsa de valores. A precificação de carbono significa determinar o preço do certificado de emissão de GEE dos poluidores do ar: indústrias, agroindústrias, refinarias de petróleo e outras com atividades carbono intensiva. As indústrias despejam gases na atmosfera e a conta que chega é repartida entre todos os cidadãos através dos serviços de saúde sobrecarregados, escassez de água e de comida, aumento dos prejuízos com os estragos provocados por inundações ou furacões etc; as chamadas externalidades negativas oriundas das emissões de gases de efeito estufa. A lógica funciona da seguinte maneira, se os poluidores arcarem com um valor, que seja correspondente ao volume de gases de efeito estufa que emitem, os custos sociais estariam interligados nos custos privados, ou em outras palavras, os produtos destas indústrias ficariam mais caros quanto maior fosse a sua pegada de carbono. E por outro lado, produtos mais limpos ficariam mais baratos. Esse é o processo que é denominado de descarbonização da economia. No entanto, em vez da real conscientização para tornar o meio ambiente mais limpo e sustentável, observa-se a criação de “derivativos” de créditos de carbono como uma forma de manobra das “gigantes poluidoras”. Na prática, não há exigências para o desenvolvimento de novas tecnologias e materiais para

a produção de produtos e processos mais limpos e quando ocorre a descarbonização, é uma pequena parte do todo. A indústria está produzindo e poluindo cada vez mais e descarbonizando cada vez menos.

A bolsa de valores de São Paulo, também conhecida como B3, é responsável por desenvolver e implantar sistemas de serviços de negociações e pós-negociação (compensação e liquidação) de ações, derivativos de ações, produtos financeiros e mercadorias, títulos de renda fixa, títulos públicos federais, moedas à vista e commodities agropecuária, entre outros serviços. O principal papel da bolsa de valores é fomentar o mercado acionário nacional de forma transparente, seguindo as regras internacionais de boas práticas de governança no mercado financeiro.

A bolsa de valores do Rio de Janeiro (BVRIO, 2018) é uma associação civil formada por três categorias: setor empresarial, ONGs e setor acadêmico, e, cidadãos envolvidos na promoção do desenvolvimento econômico sustentável. Na bolsa do RJ há uma plataforma de simulação fictícia para compra e venda de créditos de carbono, além do que, pelo trabalho que a bolsa do RJ especificamente exerce, é considerado “um mercado verde”, ou seja, trabalha com as empresas que aderiram aos mecanismos de desenvolvimento limpo acordados no protocolo de Kyoto, com a promoção da descarbonização do planeta.

Segundo a BVRIO (2018) as regras e parâmetros da Simulação foram construídos em 2013, junto com as empresas participantes, tudo com base nos sistemas de comércio de emissões em operação, como por exemplo, o da Bolsa da Califórnia e o da União Européia. De 2014 a 2017, foram realizados os quadros cíclicos operacionais no Brasil, através de uma plataforma fictícia de simulação promovida pela Bolsa de Valores verde do Rio de Janeiro e acompanhada pela GVCes da Fundação Getúlio Vargas, a qual é responsável em emitir os relatórios de inventários de emissões.

As empresas participantes da iniciativa devem conciliar suas emissões do ciclo vigente com permissões de emissões-títulos que confere à empresa o direito de emitir uma tonelada de carbono equivalente. Todas as transações ocorrem na plataforma de negociação do Instituto BVRio- Bolsa de Valores Ambientais e são efetuadas com recurso financeiro fictício, EPCents (Ec\$), com paridade ao real (Ec\$ 1,00 = R\$ 1,00).

De acordo com o Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação - MCTI (2018) o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo – MDL é um dos mecanismos de flexibilização criado pelo Protocolo de Kyoto para ajudar na redução de emissões. Países em desenvolvimento podem implementar projetos que contribuam para a sustentabilidade,

com ações que resultem na redução ou captura de emissões. O MDL permite que sejam vendidas as reduções de emissão GEE denominadas Redução Certificadas de Emissão (RCEs) para os países desenvolvidos. Dentre os propósitos de MDL estão: envolver a substituição de energia fóssil por outra de energia renovável, racionalização do uso de energia, serviços urbanos e outras atividades.

São muitos os de MDL, porém no que se refere Brasil, 05 tem maior destaque: usinas eólicas, pequenas centrais hidrelétricas, aterro sanitário, tratamento de dejetos e uso de biomassa para geração de energia. O responsável por avaliar se um projeto se enquadra ou não em um MDL é a Comissão Interministerial de Mudanças Globais da China (CIMGC), sendo que os projetos de MDL estão divididos em duas categorias principais:

- 1- Atividade de projeto: é uma medida, operação ou ação que tem por objetivo reduzir emissões de GEE;
- 2- Programa de Atividades, é uma ação voluntária por uma entidade pública ou privada, que implementa políticas/medidas ou objetivos estabelecidos.

Até 31 de janeiro de 2016, segundo o informativo do Ministério do Meio Ambiente, divulgado em 20 de dezembro de 2017 a respeito do quantitativo de projetos de MDL, havia no mundo 7.690 atividades de projetos de MDL registradas na UNFCCC (United Nations Framework Convention on Climate Change - ou - Convenção Quadro das Nações unidas para as Alterações Climáticas) e o Brasil ocupava o 3º lugar, com 339 atividades de projetos registrados. Em primeiro lugar estava a China com 3.764 projetos e em segundo lugar a Índia, com 1.598. Os 339 projetos brasileiro de MDL, são responsáveis pela redução de 375 milhões de t CO₂, o que corresponde a 4,9% do total mundial, sendo que destes, 210 projetos são para redução de gás carbônico, 122 projetos são para redução do gás metano e, 7 projetos para redução de óxido nitroso.

4.5.3 Braskem e seus ganhos na Bolsa de Valores com a BRKM5

A Braskem possui três ativos os quais são negociados na Bolsa de Valores de São Paulo: BRKM3, BRKM5 e BRKM6. Dos três ativos que a Braskem possui apenas o BRKM5 é considerado operante na economia “baixo carbono”, ou seja, “verde”, sendo que está ranqueado no ICO₂ (Índice de ICO₂) da bolsa de valores de São Paulo. É importante salientar que os PEs verdes representam o único ativo dessa carteira pois o EVA I’m GreenTM e o PP I’m GreenTM não estão ainda sendo produzidos em escala

industrial. A bolsa de valores é um mercado especulativo, assim, quando foi feito o anúncio da produção de PP verde em 2011 e de EVA verde em 2016, ocorreu um alvoroço no mercado financeiro por parte dos investidores para a compra do ativo BRKM5. O PE é uma *commodity*, o qual se trata de um material de grande consumo mundial em especial no que se refere à indústria do plástico e das embalagens. A capacidade de produção da Braskem de PEs verdes é de aproximadamente 200.000t/ano, enquanto que para os PEs fósseis é de 16 milhões t/ano.

Para a BRASKEM (2018) o desenvolvimento de patentes permite às empresas deter novas tecnologias. Patente é um título de propriedade temporária sobre uma invenção ou modelo de utilidade, outorgado pelo Estado aos inventores, que podem ser pessoas físicas ou jurídicas. O detentor da patente tem o direito de impedir terceiros, sem o seu consentimento, de produzir, usar, colocar à venda, vender ou importar produto objeto de sua patente e/ ou processo, ou produto obtido diretamente por processo por ele patenteado. As patentes revelam o conteúdo técnico da matéria protegida e a busca em bancos de patentes constitui uma ferramenta muito útil durante a solução de algum problema técnico específico e evita a duplicação de atividade de P&D. Assim neste trabalho foi feita uma busca no banco de patentes USPTO (2017) e WIPO (2018) relativas à concessão de polipropileno verde e de polietilenos verdes no período de 1999 a 2017 no mundo.

Uma das razões levantadas para a dificuldade da concorrência entre biopolímeros e os tradicionais será discutida nesta pesquisa para o caso dos PEs e PP verdes. É importante observar a tendência tecnológica desses materiais, o desempenho desses biopolímeros em relação aos tradicionais, o real interesse do mercado em desenvolver e utilizar novas tecnologias, quem são as empresas que estão investindo nessa tecnologia, se de fato estão investindo ou é apenas uma questão de marketing, se a legislação incentiva o desenvolvimento desses materiais, se há nas legislação mecanismos que de fato punem a emissão de GEEs, entre outras questões relevantes.

5 METODOLOGIA

Este trabalho foi desenvolvido em três partes:

5.1 PATENTOMETRIA. Foi feita uma pesquisa no banco de patentes USPTO para a coleta de patentes concedidas no mundo, de polipropileno e polietilenos verdes no período de 1999 a 2017. Essa pesquisa foi realizada no período de 12 meses, de janeiro de 2017 a janeiro de 2018. Após a coleta, os dados foram organizados e

analisados. Foram encontradas inicialmente 8.226 documentos totais para busca de PE's e PP verdes. No entanto, após a leitura desse material foi verificado que apenas 123 patentes realmente eram sobre polímeros verdes.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS. A caracterização das amostras de PELBD e de PEAD fóssil e verde dos polímeros foi realizada através de extrações em Soxhlet, cromatografia, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração do Raio X (DRX), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

5.3 ESTUDOS SOBRE A EMPRESA BRASKEM E CONTATOS

Foi realizado um contato com a equipe da Fundação Getúlio Vargas Centro de Estudos em Sustentabilidade- FGVces para se ter acesso às informações pertinentes ao Relatório de Inventários da empresa Braskem no período de 2007 a 2018, objetivando detalhar melhor os escopos dos inventários disponíveis na B3. Foi informado que apenas os acionistas podem ter acesso a essa informação. No entanto, de acordo com a regra vigente no mercado financeiro nacional acordado com a regra do mercado financeiro internacional pela B3 e pela CVM (Comissão de Valores Mobiliários), a Braskem teria que dar a transparência dos relatórios - a Lei de Boa Governança – LOX, Lei Internacional do mercado financeiro, determina transparências de todas as atividades das empresas. Assim, como não foi possível obter esses relatórios detalhados da FGVces ou de um dos acionistas, os dados analisados e toda a série histórica deste estudo foram obtidos do site da B3.

Foram contatadas algumas pessoas que trabalham na Braskem para esclarecer dúvidas, pedir amostras de polímeros (pares PEAD e PELBD, verde e fóssil) e para marcar uma visita ao Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem-CTI. Foram enviados questionários com várias dúvidas que foram sanadas e agradecemos muito a todos aos que colaboraram com esta pesquisa. Foram contatadas as seguintes pessoas: Sra. Eneida Elias Barbare, que trabalha no setor de Propriedade Intelectual, o Sr. Romain Luijckx, engenheiro de Desenvolvimento de Produto, o Sr. Vinícius Galhard Grassi, líder de Pesquisa em Polímeros no Brasil e o Dr. Jorge Soto, Diretor de Desenvolvimento Sustentável da Braskem e professor da Fundação Getúlio Vargas. A visita ao Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem, situado em Triunfo, RS, foi realizada em 15/3/2019.

5.1.1 PESQUISA DE PATENTES

Os dados coletados, tabulados e analisados nas patentes concedidas referentes aos polietilenos e polipropileno verdes no período de 1999 a 2017 foram os seguintes:

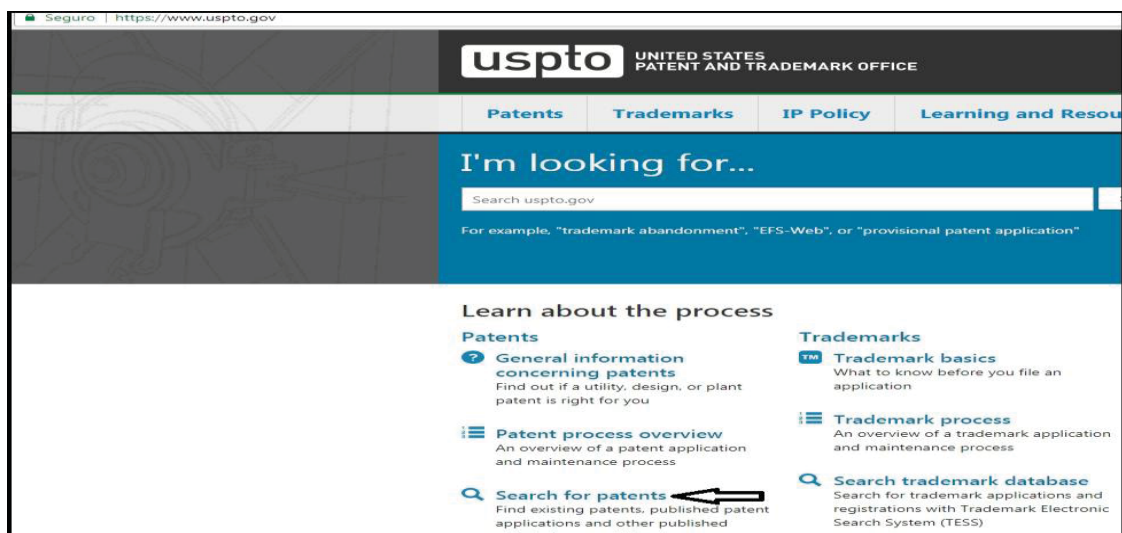
- 1- Quantitativo de patentes de PE e PP verdes;
- 2- Países de origem da Patente x Quantidade;
- 3- Países de Origem x Quantidade;
- 4- Empresas que mais aparecem nos documentos de patentes publicados;
- 5- Aplicação x Quantidade – Processo X Produto;
- 6- Quantidade x Aplicação de Mercado;
- 7- Tipo de PE e PP Verde x Quantidade;
- 8- Quantidade de Patentes x Ano;
- 9- Ano de Publicação da Patente x Quantitativo.

A seguir será mostrado o passo a passo da busca no banco de patentes USPTO.

- 1º Passo – foi feita a coleta de dados do USPTO – banco de patentes Americano, no período de jan 2017 a jan 2018;
- 2º Passo -os dados foram organizados de forma tabular e foram feitas seleções para o período de abrangência da pesquisa, ou seja, de 1999 a 2017, por tipo de polímero verde, e por aplicação do polímero, se processo ou produto.

As FIGURAS 12, 13 e 14 mostram como realizar as buscas no banco de patentes USPTO. A FIGURA 12 mostra o link que o usuário deve clicar para iniciar a procura no banco de patentes, e abaixo, onde a flecha aponta para “Search for patents”, o usuário deve clicar para ser direcionado para o banco de patentes. A FIGURA 13 mostra onde o usuário deve clicar, ou seja, em “QuickSearch”, para fazer a busca.

FIGURA 12 – SITIO DE BUSCA DO BANCO DE PATENTES DO USPTO



FONTE: USPTO (2017)

FIGURA 13 – ABA DE PESQUISA DO SITIO USPTO



FONTE: USPTO (2017)

A FIGURA 14 mostra que o usuário deve digitar a palavra chave pertinente à busca que está sendo realizada.

FIGURA 14– INSERÇÃO DA PALAVRA CHAVE



FONTE: USPTO (2017)

Observe que a flecha na FIGURA 14 está indicando onde o usuário deve digitar a palavra chave para fazer a busca da patente correlacionada, lembrando que a palavra chave deve ser em inglês, pois o banco de patentes USPTO é americano. Após a inserção da palavra chave, ao fazer a busca, tudo que estiver relacionado com a palavra que o usuário inseriu será apresentado conforme mostra a FIGURA 15.

FIGURA 15 – BUSCA ENCONTRADA

USPTO PATENT FULL-TEXT AND IMAGE DATABASE

Home Quick Advanced Pat Num Help

Next List Bottom View Cart

Searching US Patent Collection...

Results of Search in US Patent Collection db for:
GPE: 1216 patents.
Hits 1 through 50 out of 1216

Next 50 Hits

Jump To

Refine Search GPE

PAT. NO. Title

FONTE: USPTO (2017)

Ao inserir a palavra GPE, Green polyethylene, a busca do banco de patentes USPTO resultou em 1216 patentes relacionadas, e automaticamente trouxe o título desses documentos. No entanto, foi necessário ler os documentos encontrados um por um com o objetivo de separar as patentes relativas a matéria-prima fóssil e às referentes a matéria-prima verde, objeto da pesquisa. Como base de informação, o QUADRO 03 mostra o total de patentes que tiveram que passar pelo processo de refino através da leitura de cada documento para ser assegurado que de fato, somente patentes relacionadas a matéria-prima verde foram selecionadas.

QUADRO 03: RESULTADOS DA BUSCA NO SITE USPTO POR PALAVRA-CHAVE

PALAVRA-CHAVE POLÍMERO VERDE	QUANTIDADE
GPE*	1.204
GPP**	6.497
PE VERDE	42
PP VERDE	8
LDPE	67
LMDPE	403
HDPE VERDE	5
RESULT	8.226
SOMENTE POLÍMEROS VERDE SELECIONADOS	123+ 01 aplicado

FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2018)

*GPE – greenpolyethylene; **GPP – greenpolypropylene

obs: PE - polyethylene; PP-polypropylene; PEAD -Polietileno de Alta Densidade;

LMDPE- Polietileno Linear de média Densidade; HDPE- Polietileno de baixa densidade

Pode ser verificado que a busca no site USPTO sobre polietilenos e polipropileno verdes resultou em 8.226 patentes. No entanto após uma leitura minuciosa dos documentos foi verificado que apenas 123 patentes eram de fato sobre o tema estudado. Isso se deve ao fato do site USPTO buscar pela palavra chave mais importante, ou seja, polietilenos e polipropilenos.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

5.2.1 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras doadas pela Braskem foram de PEAD e de PELBD, na forma de grânulos, já aditivadas, sendo que os pares verde/fóssil são polímeros nominalmente iguais. O PEAD fóssil, HC7260 e o verde, SHC7260, apresentam índice de fluidez (ASTMD1238) 7,2 g/10min e densidade (ASTMD792) de 0,959 g/cm³. As propriedades mecânicas em ensaios de tração e impacto são idênticas. O PELBD fóssil, LL318 e o verde, SLL318 apresentam índice de fluidez de 2,7 g/10min, densidade de 0,918 g/cm³

foram produzidos com o comonômero buteno de origem fóssil. As amostras de PEAD e PELBD verde apresentam (ASTMD6866) teor mínimo de C¹⁴ (ASTMC6866) de 94% e 87%, respectivamente.

5.2.1.1 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA ATRAVÉS DE TGA E DSC

Foi realizada a caracterização térmica através de Análise Termogravimétrica (TGA/DTg) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) nas amostras de PEAD e PEBDL, fósseis e verdes. A estabilidade térmica das amostras foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA) em um TGA 400 Perkin-Elmer, sob atmosfera de sintético entre as temperaturas de 30°C a 800°C em fluxo de gás de aquecimento de 50 mL.min⁻¹ e incremento de temperatura de 10°C. min⁻¹ em panelinha de platina. A massa média das amostras iniciais foi de cerca de 21,000 mg para cada amostra. Esses ensaios foram realizados nas dependências da Central Analítica do Departamento de Engenharia Química/UFPR. A análise termogravimétrica foi repetida no equipamento TGA 60 da Shimadzu em atmosfera de ar sintético e em atmosfera de nitrogênio. As amostras que foram extraídas com hexano foram também analisadas. Já os ensaios de DSC foram realizados na faixa de temperatura de 20 até 250°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, no equipamento modelo DSC – 60, da marca Shimadzu. Para gerar os gráficos foi usado o software Origin, o qual permite a inserção de um número grande de variáveis e plot os gráficos com maior precisão, uma vez que o mesmo na barra de menus, no ícone Analysis existe permissões de ajustes pré-montados onde os "Results log" mostram os coeficientes e também os erros referente aos ajustes.

5.2.1.2 ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os ensaios de difração de raios X foram realizados no laboratório da Universidade de Guadalajara. Foram submetidas ao ensaio amostras referentes nas amostras de PEAD e PEBDL, fósseis e verdes. Os granulados foram moídos em moinho centrifugador Retsch modelo ZM 200 a 12,000 rpm. As amostras que foram extraídas com hexano foram também analisadas. Foi utilizado o equipamento difratômetro PAN analytical modelo Empyrean, com os seguintes parâmetros:

- Radiação de CuK α filtrada como fonte ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$);
- Tensão de 40 kV e corrente de 30 mA;
- Faixa de coleta de dados (2θ) de 5 a 60°, com passo de 0,026° e tempo de 30 s por passo.

5.2.1.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR

Estas análises foram realizadas em um equipamento de FTIR α -BRUKER-R, com o acessório ATR (refletância total atenuada), com 64 (*scans*) varreduras, resolução de 4 cm^{-1} , sem a eliminação da compensação atmosférica, sendo as amostras em forma de pellets para cada tipo avaliado. Estes ensaios foram realizados nas dependências do Laboratório de Equivalência Farmacêutica, Departamento de Farmácia da UFPR. As análises foram repetidas no equipamento Perkin Elmer Spectrum GX no modo ATR com as amostras na forma de grânulos moídos.

5.2.1.4 EXTRAÇÃO EM SOXHLET

Em balança analítica foram pesados em torno de 140 gramas PEAD e PEBDL, fósseis e verdes e transferiu-se para cartuchos de extração. Os cartuchos foram tampados com algodão, identificados com lápis e acondicionados no aparelho de Soxhlet mostrado na FIGURA 16. As extrações foram feitas usando balões de 150 ml durante 12 horas, com hexano, foi feito em pellets. As amostras foram secas em estufa e pesadas. O hexano contendo os extrativos foram analisados por cromatografia gasosa.

FIGURA 16: EXTRAÇÕES EM SOXHLET



FONTE: ELABORADO PELO AUTOR (2018)

O QUADRO 04 identifica as amostras que foram utilizadas antes e após as extrações em Soxhlet.

O QUADRO 04: IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

AMOSTRAS
M1 - PEAD FÓSSIL ANTES DA EXTRAÇÃO
M2- PEAD FÓSSIL DEPOIS DA EXTRAÇÃO
M5- PEAD VERDE ANTES DA EXTRAÇÃO
M6- PEAD VERDE DEPOIS DA EXTRAÇÃO
M3- PELBD FÓSSIL ANTES DA EXTRAÇÃO
M4- PELBD FÓSSIL DEPOIS DA EXTRAÇÃO
M7- PEAD FÓSSIL CROMATOGRÁFICO
M8- PELBD VERDE DEPOIS DA EXTRAÇÃO

FONTE: ELABORADO PELO AUTOR (2019)

Obs: cromatográfico se refere ao grau do hexano

5.2.1.5 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS – GCMS-MS.

Após a extração das amostras de PEAD verde e fóssil e PELBD verde e fóssil com hexano, os extrativos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Os perfis cromatográficos foram obtidos pelo modo de impacto eletrônico, com o uso da coluna modelo (SH-Rtx-5MS). A programação das temperaturas iniciou-se em 70 ° C, a qual foi mantida durante 2 minutos a uma taxa de 7° C por minuto até atingir 280° C, a qual permaneceu por 15 min, perfazendo assim um total de 47 minutos de análise. O equipamento de cromatográfico gasosa foi um CGMS-TQ Series 8040 e 2010 Plus CG-MS, Shimadzu, Tokyo, Japan com T inicial operando em 70 °C. Os compostos foram separados em uma coluna de 95% PDMS e 5% FENIL (30x 0,25 x 0,25 mm de espessura de película). O detector seletivo de massa foi um HP 5972 (Hewlet Packard Enterprise, Palo Alto, CA/USA). O gás de arraste utilizado é o H₂(pressão de 95,7 kPa, fluxo total de 63,1 mL.min⁻¹ e fluxo da coluna em 1,47 mL.min⁻¹, com purga de 3,0 mL.min⁻¹ e *split ratio* de 40. Os espectros de massa foram obtidos por impacto de elétrons a 70 eV. Os compostos foram identificados por comparação com os espectros de massa da base de dados da biblioteca (NIST98/2014 e Wiley7).

5.2.2.6 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR – RMN

Os espectros de RMN das amostras de PEAD e PELBD verde e fóssil foram obtidos em um espectrômetro JEOL ECA 600 NMR com 14 T de campo magnético através de um experimento clássico de solução ^1H . Todas as amostras foram preparadas através de dissolução de 20g de polímero em um tubo de 0,5cm de diâmetro interno, contendo 0,7 mL de $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$ a 70°C .

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 PANTENTOMETRIA

Apesar da grande importância da indústria de plásticos que utiliza na sua maior parte o petróleo como matéria-prima, apenas em torno de 4% do petróleo produzido no mundo é usado por essa indústria e o restante é usada basicamente como fonte de energia. Assim, embora os plásticos verdes colaborem com a redução do impacto ambiental causado pela produção e uso do petróleo na indústria de plásticos, em torno de 96% do petróleo produzido no mundo é usado como fonte de energia. A maior parte do petróleo é queimada para fins de climatização, transporte, geração de energia e outras aplicações. O uso do petróleo para a produção de plásticos é ainda uma das formas mais usadas para a produção de plásticos, pois os plásticos são um bem de consumo leve, versátil e reciclável, o que os torna nobres, incomparáveis com a prática atual, e fadada ao desaparecimento, de simplesmente queimar o petróleo para gerar calor ou força motriz. Então, porque desenvolver e estudar o PE e o PP verdes? A resposta a essa pergunta não é simples, o que pode ser analisado são indicadores para a investigação dessa indagação, e para analisar esses indicadores, foi realizado a busca no banco de patentes USPTO para conhecer os dados referentes aos PE e PP verdes. O mercado de biopolímeros teve seu desenvolvimento iniciado há aproximadamente 15 anos, e desde então grandes desafios técnicos e econômicos têm se apresentado para o desenvolvimento e crescimento desse mercado.

O QUADRO 05 mostra os resultados após a separação em Países de Origem x Quantidade; Aplicação x Quantidade, e Polímero Verde x Quantidade:

QUADRO 05: TABELA DE FREQUÊNCIA DE PATENTES

PAÍS DE ORIGEM	QUANTIDADE
EUA	93
BRASIL	12
JAPÃO	9
INGLATERRA	4
BÉLGICA	1
ALEMANHA	1
CHINA	1
RESULTADO	123
APLICAÇÃO	QUANTIDADE
PROCESSO	54
PRODUTO	69
TIPO DE POLÍMERO	QUANTIDADE
PP e/ PE	36
PE	58
PP/PE	29
RESULTADO	123

FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2018)

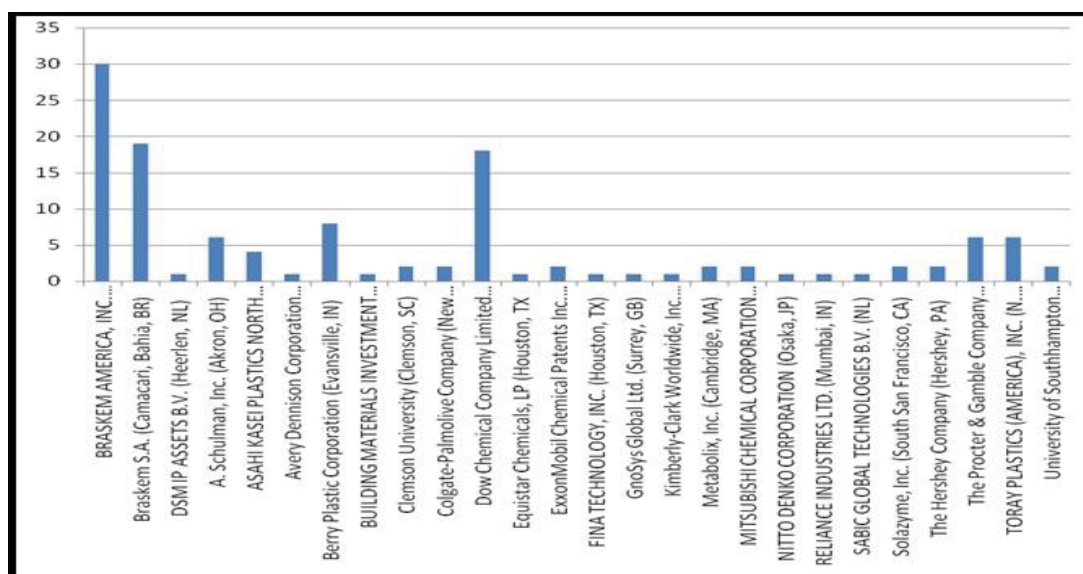
Pode ser verificado que o país com maior número de patentes é os EUA com 93 patentes, seguido de Brasil com 12 patentes, depois o Japão com 09 e a Inglaterra com 04 patentes. No que se refere à aplicação, o QUADRO 5 mostra que 69 patentes são para produtos e 54 para processos, e ainda, em relação ao tipo de plástico verde, 58 patentes são para PEs verdes, 29 para PP verde e 36 patentes são para ambos.

O interessante no QUADRO 5 é que mesmo os EUA aparecendo nos documentos pesquisados como o país que apresentou a maior quantidade de patentes “verdes”, esse país não produz PEs verdes nem PP verde industrialmente e nem possui a matéria-prima, o etanol originado da cana-de-açúcar. Como já discutido, o eteno obtido da desidratação do etanol do milho, apesar de ser o mesmo produto que o eteno obtido da desidratação do etanol da cana-de-açúcar, considerando todo o ciclo de produção, não gera créditos de carbono. É interessante notar também que o Japão, a Inglaterra e

Alemanha, têm investido nas tecnologias da produção de PEs verdes, sendo que a matéria prima usada na obtenção do etanol muitas vezes é obtida da beterraba, do sorgo e da celulose. Portanto, o interesse na detenção dessas tecnologias se sobrepõe à possibilidade de realmente produzir polímeros que gerem créditos de carbono, já que essas matérias primas não retiram mais do que produzem CO₂.

A Braskem forneceu eteno verde para o desenvolvimento de 30, das 93 patentes americanas. Hoje, a Braskem é a maior acionista da Dow, que aparece em 18 patentes americanas, fornecendo o eteno verde produzido pela Braskem. A Metabolix e a University of Southhampton aparecem utilizando, celulose e beterraba, respectivamente, como matéria prima para a produção do etanol. O gráfico 01 mostra as empresas que foram encontradas nos documentos de patentes.

GRÁFICO 01: EMPRESAS QUE APARECEM NOS DOCUMENTOS DE PATENTES PESQUISADOS



FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2018)

O QUADRO 06, de forma descritiva, mostra os cálculos estatísticos dos dados selecionados para identificar posteriormente o IHH (Índice Herfindahl-Hirschmann) o qual indica o número, o tamanho das empresas/firmas/países em um determinado setor ou mercado.

**QUADRO 06: VARIÂNCIA, DESVIO PADRÃO E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO:
PE VERDE E PP VERDE**

ESTATÍSTICA: TABELA DE RESULTADOS						
		MÉDIA	FR RELATIVA	VARIÂNCIA/123	DESVIO PADRÃO	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO
TIPO DE POLÍMERO	FR					
PE VERDE	58	58/123=0,4715	0,4715X100=47,15%	26,9067	5,1871	12,6514% - homogêneo
PP VERDE	29	29/123=0,2357	0,2357x100=23,57%	6,7262	2,0611	6,344%- homogêneo
PP-PE	36	36/123=0,2926	0,2926x 100=29,26%	10,36	3,2186	7,8331%- homogêneo
TOTAL	123					
APLICAÇÃO	FR	MÉDIA	FR RELATIVA	VARIÂNCIA/123	DESVIO PADRÃO	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO
PROCESSO	69	69/123=0,5609	0,5609X100=56,09%	38,0805	6,1709	10,033%- homogêneo
PRODUTO	54	54/123=0,4390	0,4390x100=43,90%	23,3234	4,2943	6,9826%- homogêneo
TOTAL	123					

FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2018)

Para SHIGUTI (2006) a variância de um conjunto de dados é a média dos quadrados dos desvios dos valores a contar da média, que pode ser equacionada de acordo com a EQUAÇÃO 03:

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{1}{n-1} \cdot \left(\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right)$$

Equação 03 - Cálculo da variância (s²)

Segundo SHIGUTI (2006) o desvio padrão representa o quanto a amostra se desvia da variância, portanto para o seu cálculo é necessário primeiro calcular a variância e depois, retirar a raiz da quadrada para obter o desvio padrão.

Outra medida que foi utilizada nessa pesquisa foi o coeficiente de variação. A sua interpretação representa a média relativa em relação à dispersão, útil para a comparação e observação em termos relativos do grau de concentração em torno da média de séries distintas como é o caso da amostra desse trabalho. A classificação da distribuição quanto à dispersão pode ser classificada como:

- Dispersão baixa: $CV \leq 15\%$ - amostra homogênea;
- Dispersão média: $15\% < CV < 30\%$ - amostra de média homogeneidade;
- Dispersão alta: $CV \geq 30\%$ - amostra heterogenea.

Diante da explicação conceitual de SHIGUTTI (2006), os resultados apresentados no QUADRO 06 mostram que a amostra é homogênea pois todos os valores obtidos para o Coeficiente de variação mostram $CV \leq 15\%$, portanto dispersão baixa em relação às medidas de dispersão apresentadas e assim, os dados são confiáveis.

Segundo OLIVEIRA (2014), no relatório sobre os mecanismos de concorrência elaborado pelo Instituto Copenhagem Economics, não há um indicador que reflita fielmente a intensidade da concorrência, pois esse é um fenômeno complexo, multidimensional e dinâmico, uma vez que o mercado está em constante movimento em busca do equilíbrio. Por outro lado, o instituto Copenhagem Economics indica alguns indicadores para medir a concentração do mercado. Assim, o indicador utilizado foi o IHH – Índice Herfindahl-Hirschmann.

No caso deste trabalho, o IHH se refere ao tamanho da participação dos países no mercado de patentes. Um mercado com apenas uma firma tem um IHH de 1, ou seja, apresentará alta concentração e domínio desse mercado. No caso do IHH se aproximar de 0, significa que há uma baixa concentração nesse mercado (q), ou seja, muitas empresas participando. A EQUAÇÃO 04 calcula o IHH:

$$H = \sum_{i=1}^N q_i^2$$

Equação 04

Segundo o DEE - Departamento de Estudos Econômicos/BR (2004), define o IHH – Índice Herfindahl-Hirschmann, o qual indica o número, o tamanho das empresas/firmas/países em um determinado setor, é uma ferramenta analítica desenvolvido para acompanhar a evolução da concorrência nos mercados e entre os diferentes setores. Neste estudo, foi aplicado para avaliar a participação dos países no banco de patentes, permitindo dessa forma que se avalie a concentração do mercado de patentes referentes a PEs e PP verdes.

O indicador é de caráter objetivo, com o foco na concentração e concorrência desse mercado ou segmento, e é muito importante para a análise do entendimento da concentração de mercado. Num ambiente onde existe um modelo de concorrência perfeita, teríamos um IHH mais homogêneo e mais próximo de 0, indicando baixa concentração de mercado e portanto, espaço para entrantes, ou seja, mais empresas ou países atuando no mercado de patentes para o PEs e PP verdes. Entretanto, os resultados

deste trabalho mostram que existe uma concorrência imperfeita, havendo uma tendência de concentração de mercado devido à presença de fatores econômicos importantes tais como: economias de escala, tecnologia aplicada e uso de fatores de produção, no caso eteno do etanol.

O QUADRO 07, traz a informação sob a ótica do Índice de Concentração de Mercado - IHH:

QUADRO 07: ÍNDICE DE CONCENTRAÇÃO DE MERCADO -IHH

ESTATÍSTICA: TABELA DE RESULTADOS				
Países de Origem	Frequência	Média	IHH	<u>IHH-Normalizado</u>
EUA	93	$93/123 = 0,7560$	0,5715	0,5
BRASIL	12	$12/123 = 0,0095$	0,0095	-0,15
JAPÃO	11	$11/123 = 0,0894$	0,0008	-0,157
ÍNDIA	4	$4/123 = 0,0325$	0,001056	-0,165
BÉLGICA	1	$1/123 = 0,0081$	0,0000656	-0,166
ALEMANHA	1	$1/123 = 0,0081$	0,0000656	-0,166
CHINA	1	$1/123 = 0,0081$	0,0000656	-0,166
RESULTADOS	123	$123/7 = 17,5714$		

FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2018)

Aplicando o IHH no estudo, pode ser observado no QUADRO 07 que o IHH dos EUA está mais próximo de 1, logo, o país apresenta alta concentração e domínio no mercado de patentes. Os demais países apresentam IHH próximos de 0, ou seja, baixa concentração e domínio desse mercado. No entanto, é interessante notar que a China, maior produtora de plástico no mundo (GEYER et.al, 2017) não prioriza a P&D mas sim, a produção de produtos plásticos. Por outro lado, países da Europa, tendem a divulgar tecnologias capazes de melhorar a qualidade de vida da população, enquanto EUA priorizam deter o poder dado pela posse das patentes.

O GRÁFICO 02 mostra a quantidade de patentes ano a ano, do período estudado de 1999 a 2017. Nesse gráfico está relacionado a quantidade de patentes por ano.

GRÁFICO 02 - QUANTIDADE DE PATENTES X ANO



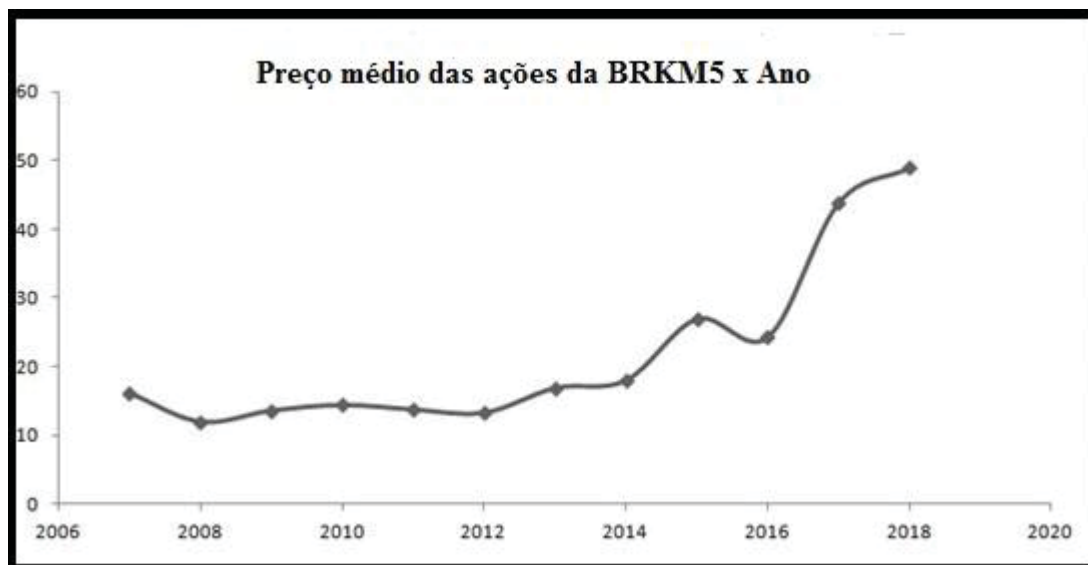
FONTE: ELABORA PELA AUTORA (2018)

Pode ser observado que o período de maior número de patentes ocorre de 2010 a 2013 e de fato, esse período coincide com iniciativas geradas pelo protocolo de Kyoto para a redução de GEE no período de 2008 a 2012. Isso, considerando que a cada 4 anos acontece a rodada de discussão sobre o acordo, sendo que em 2008 foi acordado entre os países desenvolvidos a tratativa de redução de 3% das emissões mundiais, o que não aconteceu. Outra informação que reforça esse dado é o fato da Braskem, líder mundial na produção do PE verde, iniciar a sua produção de PE verde no Rio Grande do Sul em 2010.

No ano de 2010 foram concedidas 5 patentes sobre PEs e PP verdes. Em 2010 a Braskem anunciou a produção de PE verde em escala industrial na planta de Triunfo – RS. Em 2011 ocorreu um aumento de patentes totalizando 9. Nos anos seguintes, 2012 e 2013, o número de patentes mais que dobrou, respectivamente, 20 e 23 documentos. A partir de 2013 os números de patentes concedidas caíram (20 documentos em 2014, 14 em 2015 e 13 em 2016). Em 2017 foi depositado apenas um documento de patente.

O Gráfico 03 mostra o preço médio das ações da BRKM5 – Braskem verde por ano, no período de abertura do seu capital, ou seja, de 2007 até o momento.

GRÁFICO 03 - PREÇO MÉDIO DAS AÇÕES DA BRKM5 X ANO



FONTE: ELABORA PELA AUTORA (2019)

Como a BRKM5 é uma commodity negociada em balcão na B3 (open Market) e essa commodity também é negociada na bolsa de New York, trata-se de um ativo de efeito altamente especulativo, ou seja, qualquer informação positiva em relação aos ativos da empresa promove uma elevação dos seus preços médios por provocar um alvoroço nos investidores. Como os PEs verdes representam a maior fatia dos ativos da BRKM5, a Braskem é responsável pela precificação dos PEs verdes em nível mundial nas bolsas de valores mundiais nas quais participa.

Pode ser observado no Gráfico 03 que após a abertura do capital da empresa Braskem na B3, com o ativo BRKM5, os lucros em papéis só cresceram. É importante ressaltar que existe no mercado financeiro a prática da especulação pois embora a Braskem nunca tenha produzido em escala industrial o PP verde, ao anunciar em 2011 e também em 2016 a produção industrial de PP verde, a especulação desse ativo elevou os preços médios dos ativos da BRKM5. O QUADRO 08 mostra a evolução dos preços médios (Pme) dos ativos da BRKM5 de 2007 a 2018 e os fatos relevantes do período que alavancaram os preços. Um exemplo disso é que no ano de 2012, o preço médio das ações era de R\$13,27 e em 2018 os preços médios atingiram R\$ 48,93 por ação, ou seja, um crescimento de R\$ 35,66 no preço médio das ações da BRKM5 em 6 anos, representando um aumento de 268%.

QUADRO 08 – PREÇO MÉDIO DAS AÇÕES BRKM5 X ANO X FATO RELEVANTE OCORRIDO NO PERÍODO:

ANO	Pme das ações em R\$	FATO RELEVANTE
2007	16,12	Anúncio da produção de PE verde- preço estimado para abertura de capital da carteira BRKM5 e abriu a capital na B3
2008	11,95	Anunciou a produção de PP verde
2009	13,6	Fez parceria com Novoenzymes para produção de PP verde a partir da cana-de-açúcar
2010	14,39	Iniciou a venda de PE verde e iniciou a certificação do Selo I'm Green
2011	13,74	Certificação de conteúdo renovável pela Vinçotte
2012	13,27	Prêmio Empresa do ano pela ABERJE; Inauguração de nova planta de butadieno Polo Petroquímico de Triunfo (RS)
2013	16,88	Braskem integrou com a Primeira Carteira Dow Jones de Sustentabilidade
2014	18,01	Construção de nova fábrica da marca UTEC nos EUA
2015	26,94	Plástico verde completa 5 anos de mercado e conquistou o mercado mundial
2016	24,31	Novamente anunciou a produção de PP verde e anunciou a produção da resina Evance - I'm Green
2017	43,91	Inaugurou nova Planta de PE de Ultra Peso Molecular e no EUA ingressou no Ranking de engajamento de Carbon Disclosure Programa
2018	48,93	Iniciou suas operações em Boston e anunciou a produção industrial da resina Evance - I'm Green

FONTE: ELABORA PELA AUTORA (2018)

Em 2007 a empresa Braskem anunciou a abertura do seu capital na B3 e que iria produzir o PE verde. Na abertura do capital da empresa, no pregão inicial, o ativo atingiu R\$ 16,12 por ação. Em 2008, a empresa anunciou que iria produzir o PP verde, fato esse que não ocorreu e o mercado respondeu com uma baixa dos preços médios (Pme) dos ativos. Em 2009, com o anúncio de uma parceria com a Novoenzyme para a produção de PP verde a partir da cana-de-açúcar, o mercado financeiro respondeu bem a essa informação provocando uma leve alta nos preços dos ativos. Em 2010, a empresa iniciou a venda do PE verde e a começou a certificar os produtos com o selo I'm GreenTM, a resposta do mercado não foi excepcional, porém os ativos se mantiveram em alta. No ano de 2011, mesmo com a informação de que uma renomada empresa como a Vinçotte faria a certificação do conteúdo renovável, não foi suficiente para manter os preços médios dos ativos na B3 e os preços caíram, mantendo a queda até 2013. No ano de 2013, a Braskem entrou no mercado financeiro americano e integrou a sua primeira carteira Dow Jones Sustentabilidade, com esse fato novo, os preços médios no mercado financeiro voltaram a subir, ou seja, de R\$ 13,88 para R\$ 16,88. Em 2014, a Braskem anunciou a construção de uma nova fábrica da marca UTEC no EUA (polímero fóssil), o que colaborou para manter em alta os preços médios dos ativos na B3. Em 2015, quando o plástico verde completou 05 anos de mercado e a imagem da empresa ficou

consolidada mundialmente, os preços médios dos ativos tiveram uma alta significativa, de R\$ 18,01 para R\$ 26,94 caracterizando os lucros extraordinários para a empresa. Em 2016, mesmo com a empresa anunciando que iria produzir o PP verde e que havia iniciado a produção da resina Evance I'm GreenTM (EVA verde), os ativos da empresa depreciaram um pouco no mercado financeiro.

O grande salto dos preços dos ativos da Braskem ocorreu no ano de 2017, logo após a empresa inaugurar a nova planta de PE de Ultra Peso Molecular no EUA (polímero fóssil) e ainda entrar no ranking do engajamento do Carbon Disclosure Program (CDP), os preços médios dos ativos eram R\$ 24,31 reais e subiram para R\$ 43,91 reais. A alta dos preços médios se manteve, pois em 2018 os ativos fecharam o pregão em alta valendo R\$ 48,93 reais.

No QUADRO 9 são mostrados os resultados brutos do DRE (Demonstração do Resultado do Exercício) dos ganhos da empresa com ativos ao longo do período de 2007 a 2018. Os valores em dólares são referentes à cotação de dezembro de cada ano. É importante ressaltar que os ganhos em créditos de carbono não são contabilizados no DRE, pois no DRE são totalizados as receitas e despesas monetárias e não em ativos.

QUADRO 09: RESULTADO BRUTO DO DRE X ANO

ANO	DRE- RECEITA E DESPESAS- BRASKEM S.A. R\$ MILHÕES	TAXA DE CÂMBIO NOMINAL US\$	CONVERSÃO: REAL-DOLAR
2007	1.696,289	1,79	947.647,49
2008	1.842,84	2,39	771.061,09
2009	3.138,84	1,75	1.793.294,85
2010	3.491,53	1,69	2.065.995,85
2011	3.163,69	1,84	1.719.384,78
2012	2.445,58	2,08	1.175.757,69
2013	3.731,67	2,35	1.587.766,38
2014	4.444,241	2,64	1.683.424,62
2015	7.572,238	3,87	1.956.662,27
2016	9.734,48	3,35	2.905.815,52
2017	9.614,93	3,29	2.922.470,21
2018	9.618,24	3,98	2.146.641,95
RESULTADO	60.493,54		21.945.922,69

FONTE: ELABORA PELA AUTORA (2019)

Os resultados do DRE de 2007 a 2018 mostram que os lucros da empresa com os ativos logo após a abertura do seu capital na B3 (BOVESPA, 2019) cresceram ano a ano. A entrada da empresa no mercado internacional e nas principais bolsas mundiais contribuiu para obtenção dos lucros e geração dos lucros extraordinários. Com isso, fica claro entender como a empresa pode aumentar os seus lucros em papéis sem precisar de grandes investimentos em pesquisa ou em investimentos para o aumento da produção

do eteno verde, matéria-prima dos PES e PP verdes. A produção de eteno verde foi sempre a mesma, ou seja, de 200.000t/ano. Uma empresa que apresenta liquidez dos seus ativos é de alto interesse para o mercado financeiro e para os investidores, portanto, ao se consolidar no mercado financeiro com os investidores nacionais e internacionais, a empresa percebeu que não havia necessidade de manter altos investimentos para novas patentes, novos produtos como o PP verde e novas tecnologias, mas sim, tentar manter-se no mercado de ativos.

Toda a Demonstração de Resultado do Exercício (DRE) no período de 2010, ano que a Braskem iniciou a produção de PE verde até 2017, houve um crescimento das receitas. No entanto, apesar das receitas do período terem aumentado, pode ser observado que no período de 2007 a 2014 os ganhos apresentados no DRE foram altos. Já no período de 2015 a 2018, auge da crise econômica no Brasil, ocorreu uma fuga de capital estrangeiro, pois o real estava desvalorizado. A inércia do governo na execução de políticas econômicas, em especial no que se refere à política cambial, tem promovido um “travamento” no crescimento econômico do país. Além disso, ganhou os valores em ativos na B3, mostrados ano a ano no QUADRO 09, que totalizam para o período de 2007 a 2018 R\$ 60.493.542,00. Assim, fica muito claro porque ocorreu uma queda na curva de crescimento do número de patentes ao longo dos anos. Os ganhos com capital são muito maiores e requerem menores investimentos.

Com o objetivo de mostrar o quanto a Braskem lucra com os créditos de carbono obtidos com a produção de PEs verde, a cada 03 t de eteno verde produzido, são necessárias 85,2 t de cana-de-açúcar, as quais retiram 3,5t CO₂ do meio ambiente. A Braskem produz 200.000 t de eteno verde por ano na planta de Triunfo-RS e considerando que o preço médio do ativo Crédito de Carbono na bolsa de valores do RJ (2018) é de US\$ 8,00 e multiplicando por 700.000t de CO₂ retirado do meio ambiente, o total para o ano de 2018 foi US\$5.600.000,00. Resumindo, a Braskem ganhou no ano de 2018 aproximadamente US\$ 5.600.000 referentes aos ativos créditos de carbono, relativos à produção de 200.000t de eteno verde obtido da desidratação do etanol da cana-de-açúcar. De 2010 a 2017 os ganhos da Braskem com créditos de carbono podem ser calculados sabendo-se o valor do fechamento do pregão para o ativo verde. Fica evidente portanto, que os ganhos com os créditos de carbono no período de 2007 a 2018 foram muito maiores do que os ganhos em DRE. É importante realizar estudos sobre o balanço patrimonial da empresa no período de 2007 a 2018 para verificar quais foram os ganhos reais em capitais (ativos da empresas: BRKM3, BRKM5 e BRKM6).

É importante observar que considerando todas as unidades produtoras de polímeros da Braskem, a empresa em linhas gerais polui mais do que despoluiu, já que a única unidade que despolui é a de Polietileno verde, com uma produção aproximada de 200.000 t/ano, ou seja, uma produção muito menor do que a produção dos polímeros de origem fóssil. Por que a Braskem é considerada uma empresa verde?

A produção do produto verde é muito inferior à produção de fósseis por uma questão de mercado. Evidentemente não seria possível substituir a origem fóssil pela verde para toda a produção da empresa. No entanto, a Braskem possui laboratórios de inovação onde estão sendo estudadas alternativas de produtos, migrando progressivamente para um portfólio de produtos mais sustentáveis. A Braskem possui equipes de desenvolvimento de produto e de mercado que atuam juntos com os clientes buscando desenvolver soluções mais sustentáveis. É importante considerar que não há status de empresa “verde” ou “sustentável”, porque todas as atividades humanas têm impactos ambientais. O correto seria considerar que há empresas “mais verdes”, ou “mais sustentáveis”. Isso é feito comparando o desempenho com referências e com o desempenho de outras empresas. Um exemplo disso é o ISE (índice de sustentabilidade empresarial da B3) ou ICO₂ (Índice de Carbono Eficiente da B3). A Braskem faz parte de ambos os indicadores.

Durante a visita técnica realizada no Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem-CTI foram observados pontos interessantes tais como:

A perspectiva de aumento da produção de eteno verde, que hoje é de 200.000 t/ano é pequena, pois atende à demanda atual. No entanto, mesmo que sejam produzidos em escala industrial o EVA I'm GreenTM, o PP I'm GreenTM ou qualquer outro polímero de poliadição que utilize o eteno como matéria prima, os ganhos com o BRKM5 na B3 vão ser muito grandes. Ou seja, a especulação da produção de novos polímeros verdes às custas da mesma quantidade de eteno verde produzida hoje, é um artifício para ganhos em capital.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de PEAD e PELBD verdes e fósseis são polímeros nominalmente iguais, como mostra a metodologia. Durante a visita técnica realizada em 15 de março de 2019, foi confirmado que o PEAD fóssil e o verde foram obtidos com o mesmo sistema catalítico e nas mesmas condições de temperatura e pressão. As amostras de PELBD fóssil e verde também foram obtidos nas mesmas condições. Assim, sutis

diferenças que forem encontradas nos pares PEAD fóssil e PEAD verde e PELBD fóssil e verde podem ser atribuídas à utilização de eteno petroquímico ou verde.

A caracterização das amostras foi feita para tentar diferenciar os polímeros verdes e fósseis, nominalmente iguais. A hipótese que foi formulada no início desta pesquisa é que seriam encontradas sutis diferenças nos materiais devido à maior pureza do eteno verde em relação ao fóssil.

6.2.1 Análise após a extração com hexano

As amostras de PEAD e PELBD fósseis e verdes foram extraídas em Soxhlet com hexano e foram calculadas as perdas de massa dos polímeros. O hexano contendo os extrativos foram analisados por cromatografia gasosa tendo sido utilizado o hexano grau PA e grau cromatográfico. A porcentagem de perda de massa após a extração com hexano está mostrada no QUADRO 10. Pode ser observado que o PEAD verde e o PELBD verde perderam menos massa. Isso pode ter ocorrido devido à extração de polímeros de baixo peso molecular, já que na cromatografia gasosa não foram identificados nenhum monômero residual. No entanto, como a extração foi realizada com grânulos de polímeros e não com os polímeros moídos, a extração ocorreu apenas superficialmente e não representa a amostra como um todo. Apesar dos polímeros verdes perderem menos massa durante a extração, não se pode afirmar com certeza com os resultados da extração em hexano que os materiais são diferentes dos seus pares fósseis pois a diferença é pequena (0,08% para PEAD e 0,05% para PELBD).

QUADRO 10: PERDA DE MASSA APÓS A EXTRAÇÃO COM HEXANO (%)

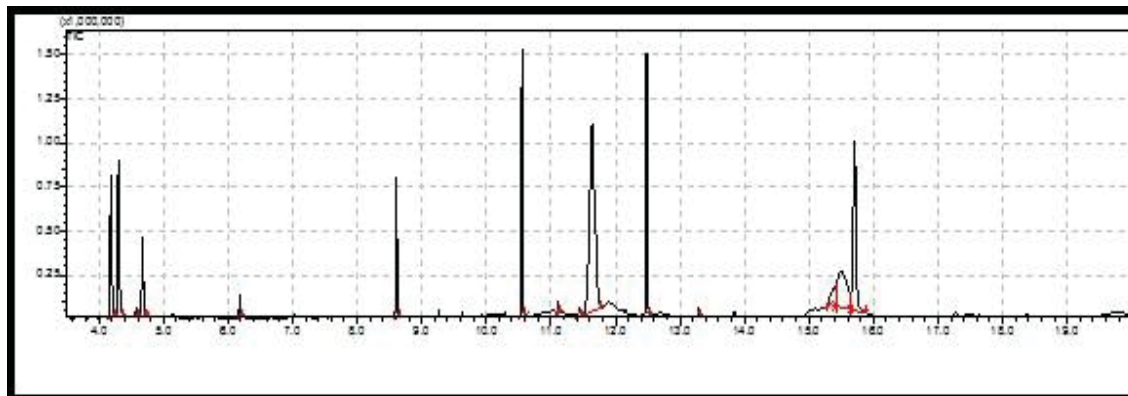
AMOSTRA	PERDA DE MASSA APÓS A EXTRAÇÃO COM HEXANO (%)
PEAD FÓSSIL	0,81
PEAD VERDE	0,73
PELBD FÓSSIL	0,83
PELBD VERDE	0,78

FONTE: ELABORADO PELA A AUTORA (2019)

Pode ser observado na FIGURA 17, que é referente ao PEAD fóssil, que a biblioteca do espectrômetro de massa (QUADRO 11) mostrou a presença de monômeros residuais, diferentes produtos residuais e produtos de reações entre os monômeros. Esses materiais poderiam estar na coluna do equipamento e não

necessariamente podem ser atribuídos às amostras. Foram feitas as análises no PEAD verde e fóssil e no PELBD verde e fóssil após a extração com hexano. No entanto, esses resultados não serão mostrados pois não acrescentam nenhuma informação além da mostrada para a amostra de PEAD fóssil.

A FIGURA 17- CROMATOGRAFIA GASOSA DO EXTRATIVO DO PEAD FÓSSIL



QUADRO 11: BIBLIOTECA DA CROMATOGRAFIA

Spectrum			Background			Search	Report	Event	
Ret. Time	Start Tm	End Tm	Ret. Time	StartRT	EndRT				
---	4.175	4.185	4.180	4.140	4.245	Done	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Ethylbenzene
---	4.295	4.305	4.300	4.245	4.385	Done	<input checked="" type="checkbox"/>	1	p-Xylene
---	4.575	4.585	4.580	4.545	4.625	Done	<input checked="" type="checkbox"/>	1	3-Buten-2-ol, 2,3-dimethyl-
---	4.665	4.675	4.670	4.635	4.735	Done	<input checked="" type="checkbox"/>	1	o-Xylene
---	6.175	6.185	6.180	6.150	6.220	Done	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Octane, 3,5-dimethyl-
---	8.600	8.610	8.605	8.575	8.655	Done	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Dodecane
---	10.550	10.560	10.555	10.520	10.605	Done	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Tetradecane
---	11.105	11.115	11.110	11.085	11.135	Done	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Nonadecane, 9-methyl-
---	11.440	11.450	11.445	11.415	11.475	Done	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Heneicosane
---	11.635	11.645	11.640	11.495	11.780	Done	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Dotriacontane
---	12.480	12.490	12.485	12.440	12.540	Done	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Heneicosane
---	13.285	13.295	13.290	13.255	13.330	Done	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Heneicosane
---	15.360	15.370	15.365	15.290	15.420	Done	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Nonyl octacosyl ether
---	15.495	15.505	15.500	15.420	15.645	Done	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Dotriacontane
---	15.700	15.710	15.705	15.645	15.875	Done	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Eicosane

FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2019)

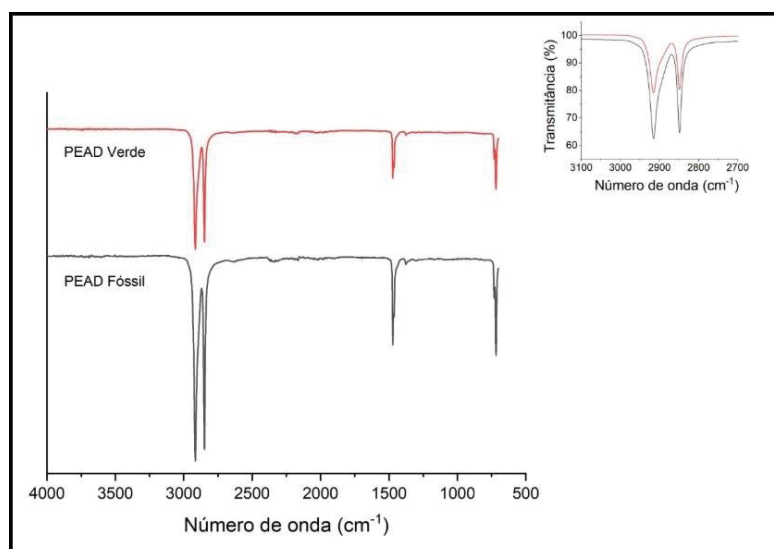
6.2.2 FTIR

As bandas de absorção a 2915, 2847, 1472, 1462, 730 e 719 cm^{-1} são características do PEAD e podem ser identificadas na FIGURA 18 (DA FONSECA, 2011 e GULMINE ET.AL, 2002). Essas bandas de absorção são associadas aos três modos de vibração da ligação C-H, do grupo metileno. Os quatro picos agudos dos espectro do PEAD fóssil ocorrem nos seguintes números de ondas: estiramento (*stretching*) da ligação C-H do grupo CH_2 a 2918 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} , flexão (*bending*) da ligação C-H do grupo CH_2 a 1471 cm^{-1} , e torção (rocking) da ligação C-H e CH_2 a 718 cm^{-1} . Devido a alta cristalinidade do PEAD os picos 1471 e 719 são divididos em

picos adicionais a 1463 cm^{-1} e 728 cm^{-1} . O PEAD verde tende a ter menor estiramento que o fóssil e pode não apresentar a deformação angular. Apenas o PEAD fóssil apresenta as deformações angulares que ocorrem nas bandas de 1471 cm^{-1} e 718 cm^{-1} . (ZBINDEN, (1969), MARK,(2007), O'KEEFE (2019) e BILLMEYER (1971).

A FIGURA 18, mostra o espectro das amostras fóssil e verde do PEAD. Os comprimentos de onda das bandas características da amostra fóssil e verde são muito similares, sendo que no PEAD fóssil pode ser observada maior intensidade de bandas de 1480 cm^{-1} e 700 cm^{-1} .

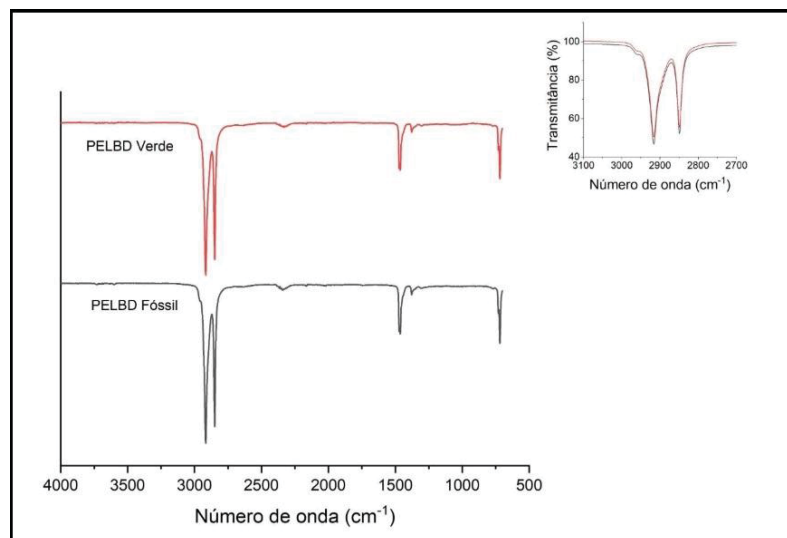
FIGURA 18: FTIR - PEAD FÓSSIL E VERDE



FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2019)

A FIGURA 19, mostra o espectro das amostras fóssil e verde do PELBD. As características são muito similares às do PEAD, já que os polímeros contêm apenas carbono e hidrogênio. Em relação ao PEAD as amostras de PELBD mostram mais bandas na região entre 1480 a 700 cm^{-1} devido às ramificações do copolímero cujo comonomero é o buteno.

As análises dos espectros de FTIR das amostras de PEAD e de PELBD verde e fóssil não mostram diferenças e assim, por esta técnica não se pode dizer que os pares verde e fóssil são diferentes. De qualquer forma, esperava-se apenas a presença de carbono e hidrogênio

FIGURA 19: FTIR PELBD FÓSSIL E PELBD VERDE**FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2019)**

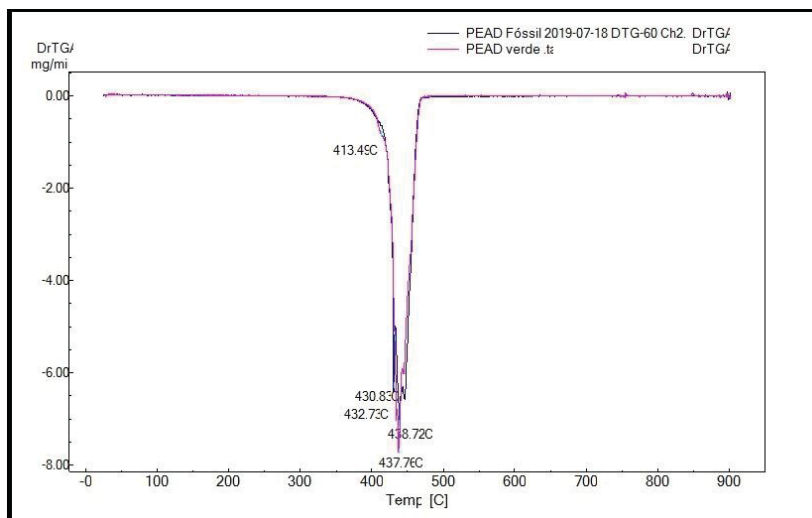
6.2.3 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

As FIGURAS 20 e 21 mostram respectivamente, as curvas de termogravimetria e a derivada (dTG) das amostras de PEAD fóssil e verde e PELBD fóssil e verde. Foram feitas análises em nitrogênio e em ar sintético, sendo que como a queima não é completa em nitrogênio e não houve alterações nas curvas, não serão mostradas.

Pode ser observado que o PEAD verde e o PEAD fóssil perdem massa de modos distintos com o aumento de temperatura em ar e que o PEAD verde possui aproximadamente 10% de resíduos enquanto o fóssil queima totalmente. Esse resíduo provavelmente é inorgânico e o PEAD verde pode ser considerado um compósito natural contendo 10% p/p de carga mineral. Pode ser concluído que o PEAD verde e o PEAD fóssil têm diferenças mesmo que essas sutis diferenças não tenham alterado a densidade dos materiais ou as propriedades do data sheet. No entanto, essa diferença não indica que a estrutura química dos polímeros é diferente, os materiais são diferentes em termos de composição apenas. Pode ser sugerido que a presença de 10% de resíduo inorgânico no PEAD verde fez com que o material queimasse como um compósito. A maior estabilidade térmica do PEAD verde pode ser atribuída à presença da carga mineral. Se comparadas a degradação máxima (dTG) do PEAD fóssil com a da amostra

verde pode ser observado que a do PEAD verde ocorre a 438,72°C enquanto que a do fóssil, a 430,83°C.

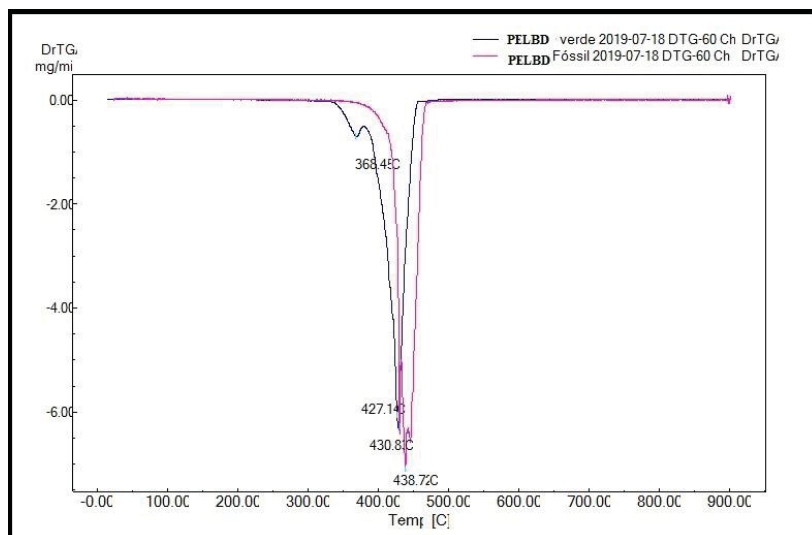
FIGURA 20: PEAD Fóssil/Verde DTG



FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2019)

Comparando as duas curvas, o primeiro pico do PELBD verde é mais evidente do que o da amostra fóssil. As inflexões nas amostras verde são 368,45 °C, 427,14 °C e na amostra fóssil são 430,83°C e 438,72 °C. No entanto, a queima das amostras fóssil e verde ocorrem sem gerar resíduos e de formas muito semelhantes.

FIGURA 21: PELBD Fóssil/Verde DTG



FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2019)

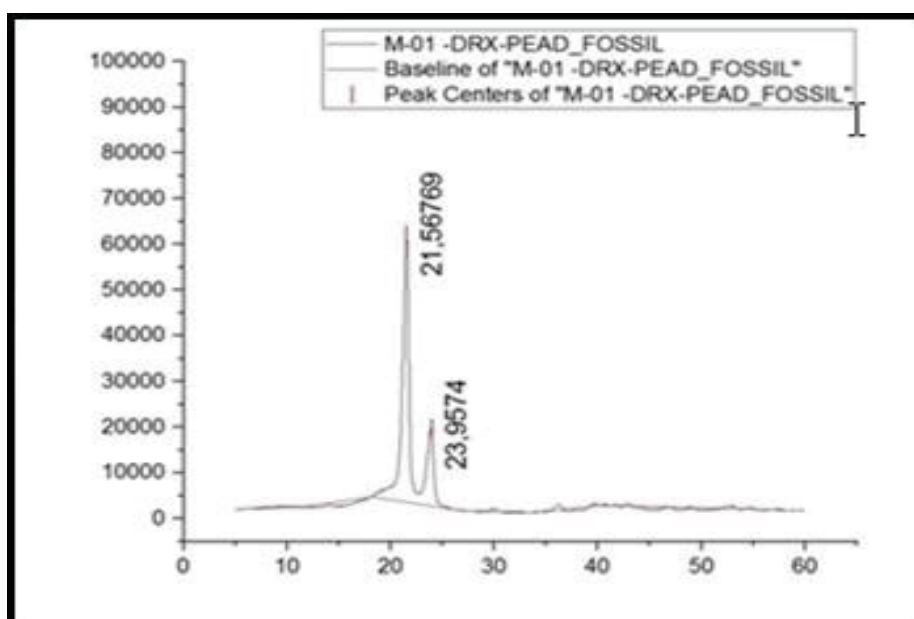
6.2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) - ENSAIOS REALIZADO

Ensaio de difração de raios X foram realizados para que fossem percebidas as possíveis diferenças dos difratogramas do PEAD verde e fóssil e PELBD verde e fóssil

antes e depois da extração com hexano. Além disso objetivou-se obter mais informações sobre a cristalinidade das amostras. Para as extrações foram utilizados hexano PA nas extrações M1, M2, M3, M4, M5, M6 e grau cromatográfico nas extrações M7 e M8.

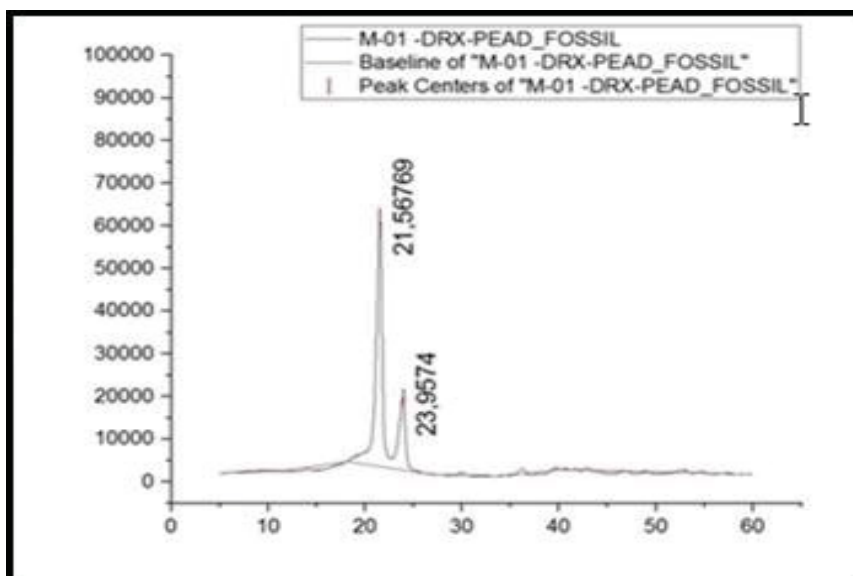
As FIGURAS 22 e 23 mostram os difratogramas das amostras PEAD fóssil antes e depois da extração com hexano. Pode ser observado que os picos do PEAD fóssil antes e após a extração com hexano são 21,5°C e 23,9°C, e que os picos do PEAD verde antes da extração com hexano aparecem em 21,6°C e 23,9°C e após a extração com hexano aparecem 21,6°C e 24,0°C respectivamente. Os picos são referentes aos planos (110) e (200) e são característicos da fase ortorrômbica (BILLMEYER, 1971 & FERREIRA, 2006). O índice de cristalinidade do PEAD fóssil antes da extração com hexano é 60,8% e após a extração com hexano é de 59,9%. Esses dados mostram que se for significativa a diferença de 0,7% em um cálculo que utiliza as áreas amorfa e área total dos difratogramas, o PEAD fóssil é mais cristalino do que o verde. Após a extração com hexano o índice de cristalinidade (IC) do PEAD fóssil é de 59,9% e do PEAD verde é de 59,8%, ou seja, não há diferença. Como os valores do IC após a extração com hexano diminuiu tanto para o PEAD fóssil como para o verde e sabe-se que durante a extração pode haver remoção de polímero amorfo ou de baixo peso molecular, a técnica não foi eficaz na identificação de diferenças pois os valores são todos muito próximos e podem ser considerados iguais.

FIGURA 22 - DRX do PEAD FÓSSIL ANTES DA EXTRAÇÃO



FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2019)

FIGURA 23 – DRX do PEAD fóssil depois da extração



FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2019)

As FIGURAS 24 e 25 mostram os difratogramas das amostras de PEAD fóssil e verde antes e depois da extração com hexano.

FIGURA 24 : DRX PEAD VERDE ANTES DA EXTRAÇÃO

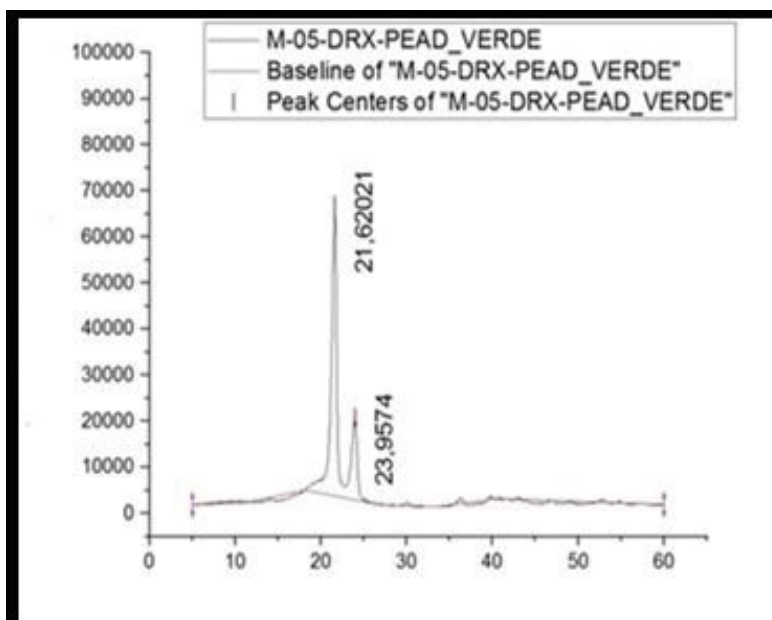
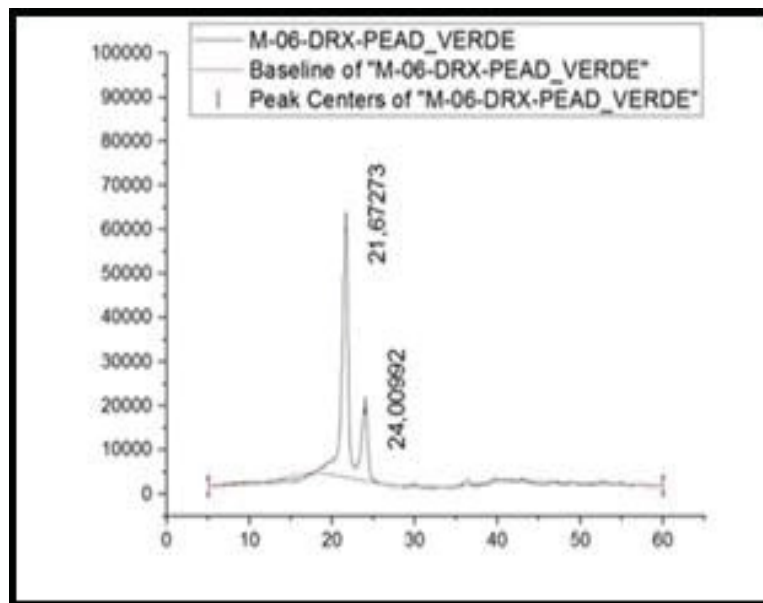


FIGURA 25: DRX do PEAD verde após a extração



FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2019)

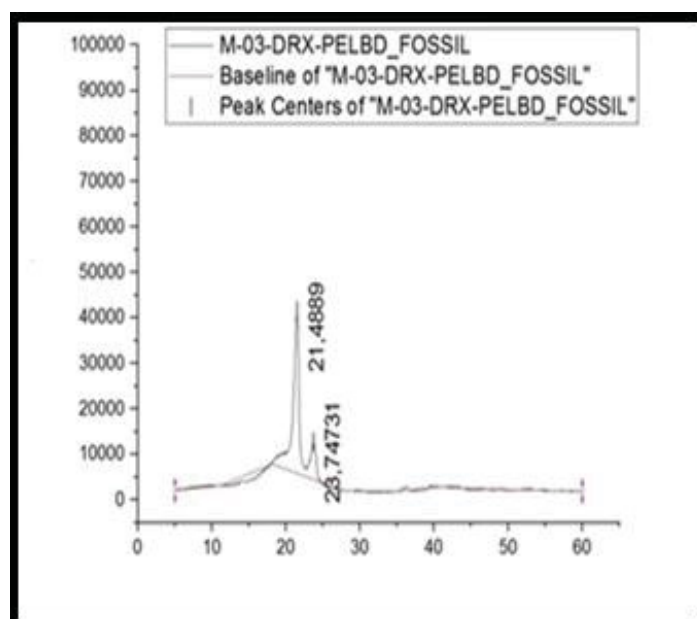
As FIGURAS 26 e 27 mostram os difratogramas das amostras de PELBD fóssil antes e depois da extração com hexano. Pode ser observado que os picos do PELBD fóssil após a extração com hexano aparecem a 21,4°C e 23,7°C e 21,5°C e 23,7°C. A Figura 28 mostra o difratograma da amostra de PELBD verde após a extração com hexano. A extração com hexano deveria remover polímero de baixo peso molecular e/ou polímero amorfo. No entanto, como a extração foi muito superficial pois os grânulos não foram moídos para a extração, esses resultados não têm muito significado. Após a extração com hexano os picos do PELBD verde aparecem a 21,3°C e 23,6°C. O índice de cristalinidade do PELBD fóssil antes da extração é de 36,9%, após a extração com hexano é de 36,8%. O índice de cristalinidade do PELBD verde após a extração com hexano é de 37,2%. Novamente, as diferenças nos índices de cristalinidade são muito pequenas e portanto, essa técnica mostra que o PELBD fóssil e o PELBD verde são iguais.

O QUADRO 12 mostra um resumo do índice de cristalinidade das amostras PEAD fóssil e verde e PELBD fóssil e verde. Mesmo as diferenças sendo muito pequenas o PEAD fóssil tende a ser mais cristalino do que o verde (IC de 60,8% para a amostra fóssil que queimou completamente em ar e de 60,1% para a verde que queimou deixando um resíduo de aproximadamente 10% de carga mineral- ARNANDHA,2016). Esse resultado pode ser atribuído à presença da carga mineral no PEAD verde, um composto natural.

QUADRO 12: ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DAS AMOSTRAS

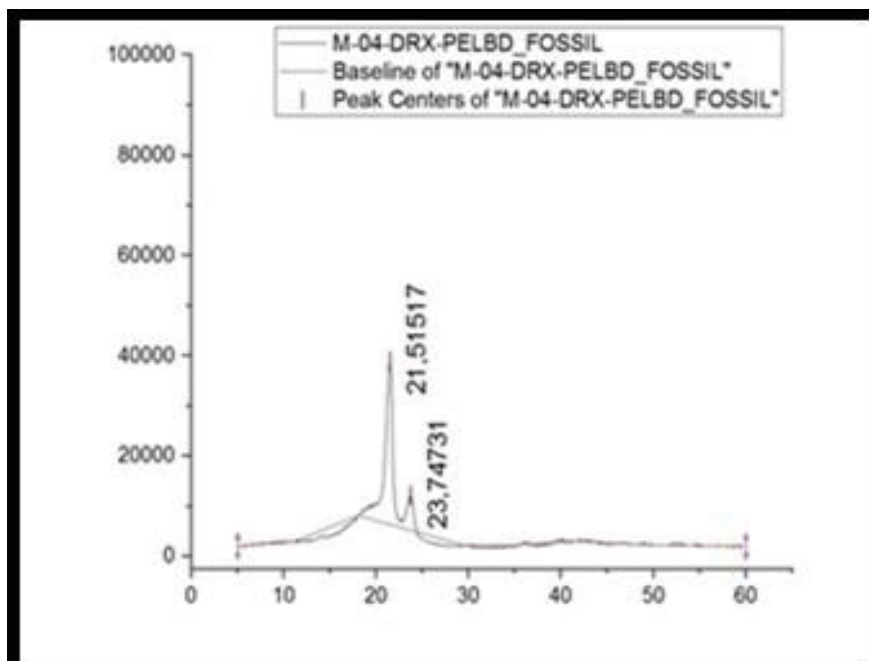
AMOSTRAS	ÍNDICE DE CRISTALINIDADE
PEAD FÓSSIL ANTES DA EXTRAÇÃO	60,8
PEAD FÓSSIL APÓS A EXTRAÇÃO	59,9
PEAD VERDE ANTES DA EXTRAÇÃO	60,1
PEAD VERDE APÓS A EXTRAÇÃO	59,8
PELBD FÓSSIL ANTES DA EXTRAÇÃO	36,9
PELBD FÓSSIL APÓS A EXTRAÇÃO	36,8
PELBD VERDE ANTES DA EXTRAÇÃO	—
PELBD VERDE APÓS A EXTRAÇÃO	37,2

FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2019)

FIGURA 26: DRX PELBD FÓSSIL ANTES DA EXTRAÇÃO

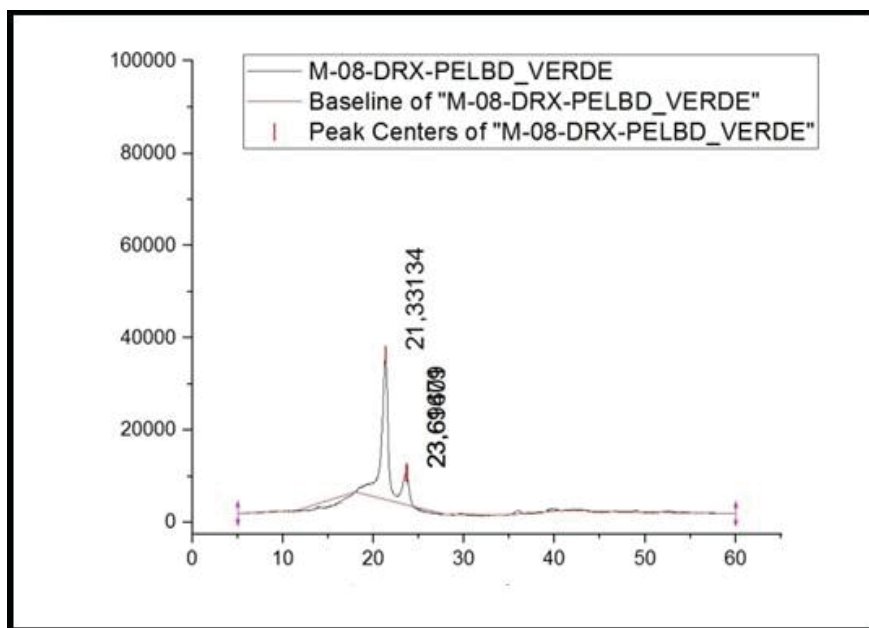
FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2019)

FIGURA 27: DRX PELBD FÓSSIL APÓS A EXTRAÇÃO



FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2019)

FIGURA 28 - DRX PELBD VERDE APÓS A EXTRAÇÃO



FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2019)

6.2.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Amostras de PEAD fóssil e verde foram analisadas por DSC antes e depois da extração com hexano (Figuras 29 e 30 para o PEAD fóssil antes e após a extração com hexano e Figuras 31 e 32 para o PEAD verde antes e após a extração com hexano). As

FIGURAS 29 e 30 mostram que o PEAD fóssil antes da extração com hexano apresenta uma temperatura de fusão cristalina (T_m) de 129,4°C para o polímero fóssil e 130,4°C para o PEAD verde, sugerindo que são basicamente iguais. Após a extração com hexano (Figuras 31 e 32) o PEAD fóssil e verde apresentam temperaturas de fusão cristalina de 129,8°C e 129,3°C respectivamente mas é preciso ressaltar que a extração com hexano foi muito superficial pois os grânulos não foram moídos. Analisando portanto essas diferenças que são muito pequenas, pode-se dizer que após a extração não há diferenças entre os polímeros fóssil e verde. Assim, o DSC não foi uma técnica capaz de mostrar diferenças entre os polímeros PEAD fóssil e verde.

FIGURA 29 : DSC PEAD FÓSSIL ANTES DA EXTRAÇÃO

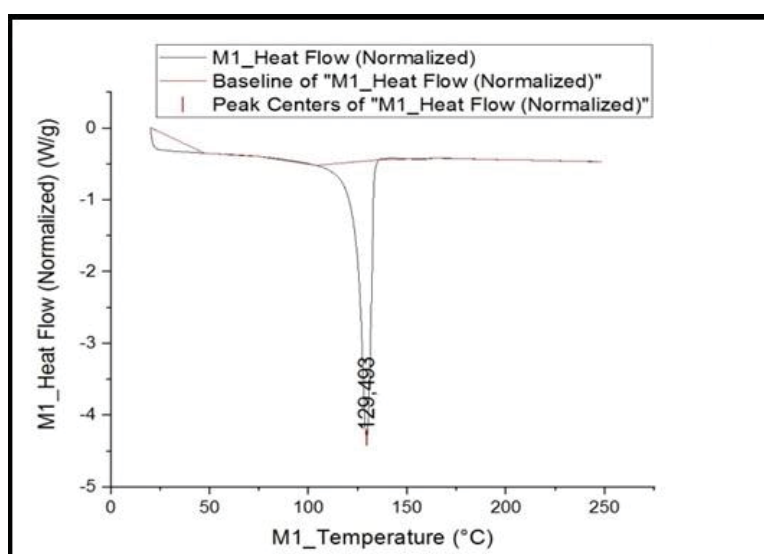


FIGURA 30 : DSC PEAD FÓSSIL DEPOIS DA EXTRAÇÃO

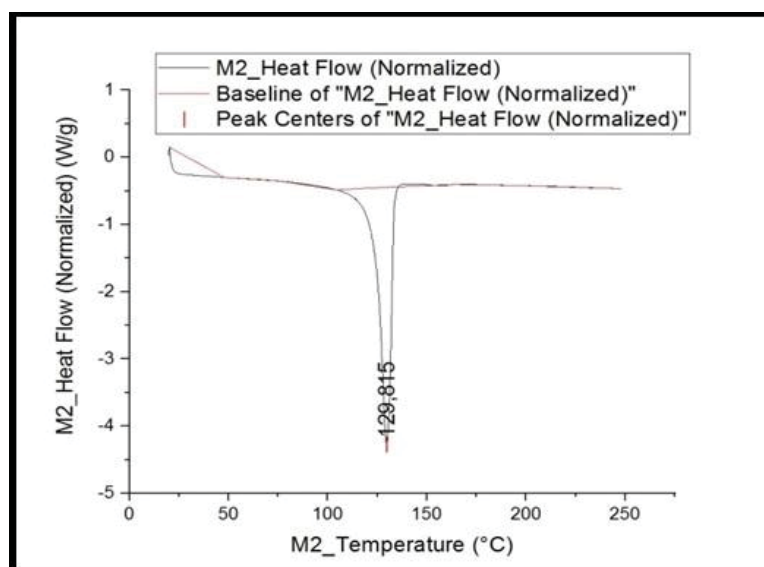


FIGURA 31: DSC PEAD VERDE ANTES DA EXTRAÇÃO

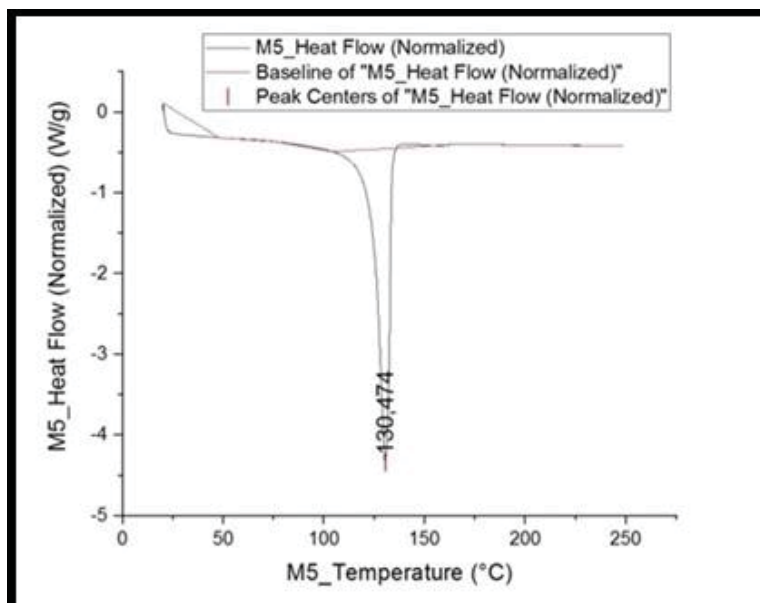
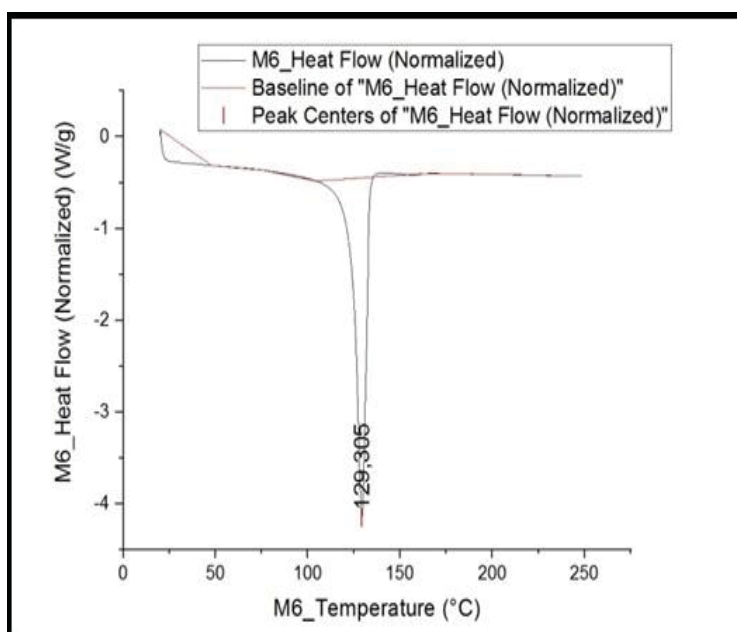


FIGURA 32: DSC PEAD VERDE APÓS A EXTRAÇÃO



FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2019)

As FIGURAS 33 e 34 mostram as curvas DSC do PELBD fóssil antes e após a extração com hexano. Para o PELBD fóssil, a temperatura de fusão cristalina ocorre a 124,3°C antes da extração com hexano e a 124,7°C após a extração. A Figura 35 mostra a curva de DSC da amostra de PELBD verde após a extração, não foi feita a análise antes da extração com hexano. Para o PELBD verde após a extração com hexano a temperatura de fusão cristalina ocorre a 124,3°C, apenas 0,4°C menor do que a do

polímero fóssil, o que parece desprezível. Assim, com a técnica de DSC não foi possível a identificação de diferenças das amostras verde e fóssil.

FIGURA 33: DSC PELBD FÓSSIL ANTES DA EXTRAÇÃO

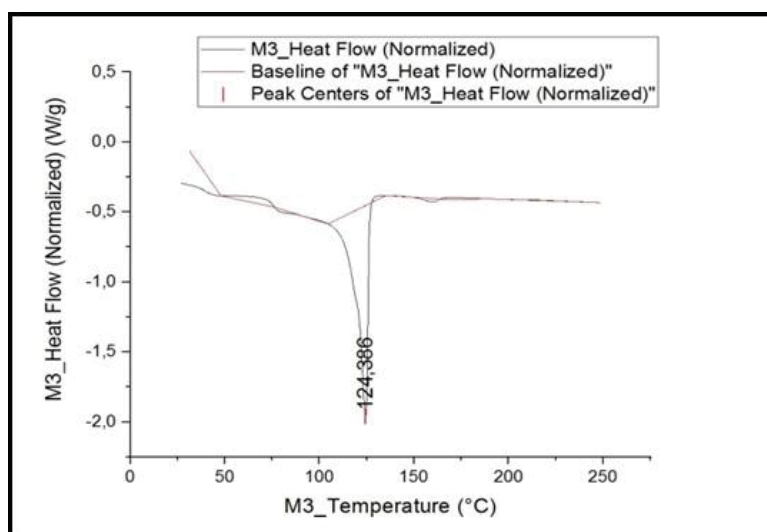
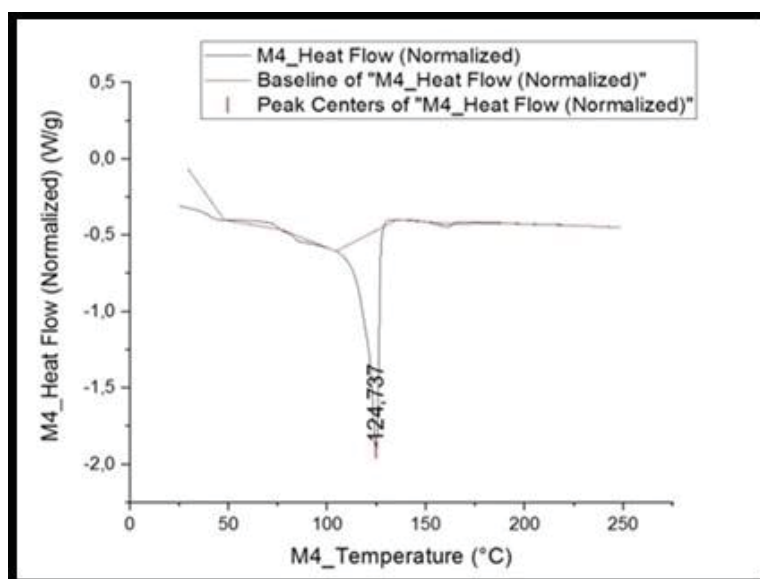
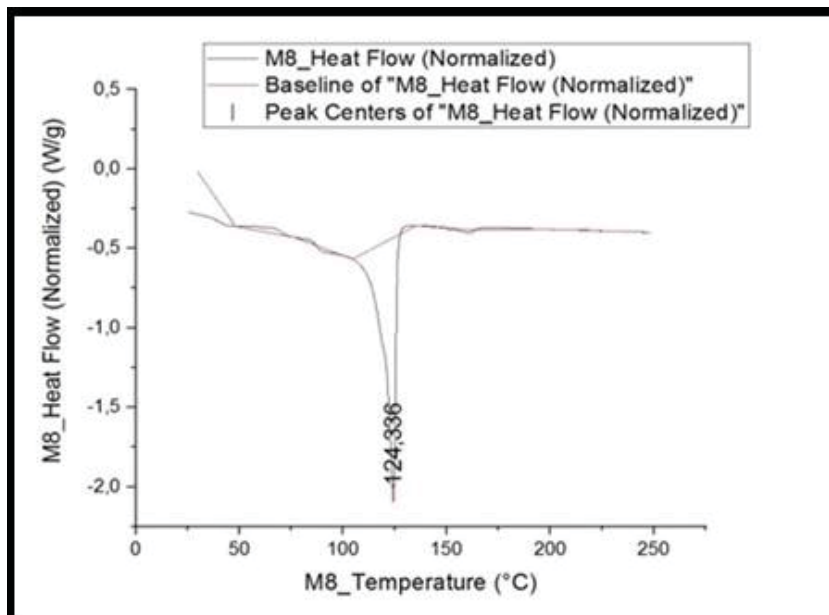


FIGURA 34: DSC PELBD FÓSSIL DEPOIS DA EXTRAÇÃO



FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2019)

FIGURA 35: DSC PELBD VERDE APÓS A EXTRAÇÃO



FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2019)

6.2.6 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - RMN

As análises de RMN foram realizadas na Universidade de Guadalajara. As Figuras 36 e 37 mostram os espectros das amostras de PEAD fóssil e verde respectivamente. Pode ser verificado que em cada espectro há 3 sinais localizados a 1,58ppm, provavelmente CH₂ da cadeia principal, 1,22ppm, provavelmente de CH/CH₂ de alguma ramificação e a 0,85ppm, possivelmente referentes a CH₃ ou grupo etila de grupos pendentes à cadeia principal ou de finais de cadeias (CANAVEROLO, 2006; PAIVA, 2010; BRUICE, 2004). As amostras de PEAD verde e PEAD fóssil apresentaram o mesmo padrão de intensidade de sinais e também as mesmas posições. Pode ser concluído que são estruturas quimicamente muito semelhantes.

A FIGURA 36:ESPECTRO DE RMN DO PEAD FÓSSIL

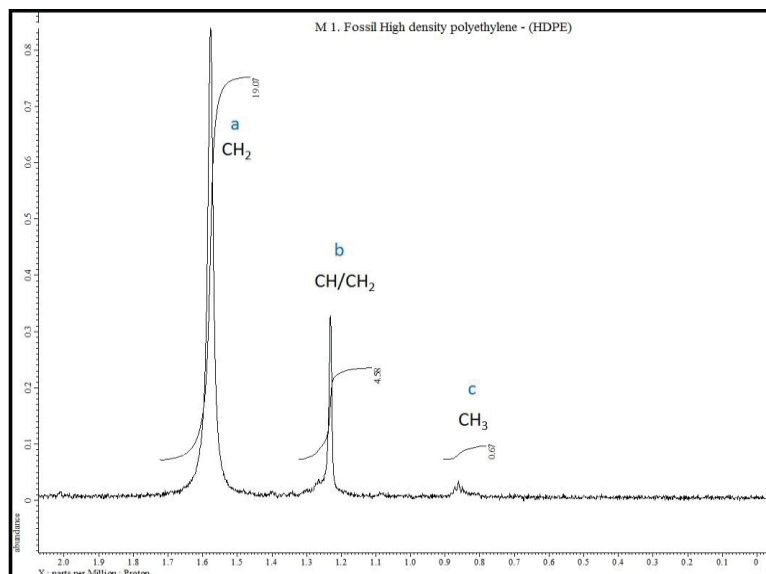
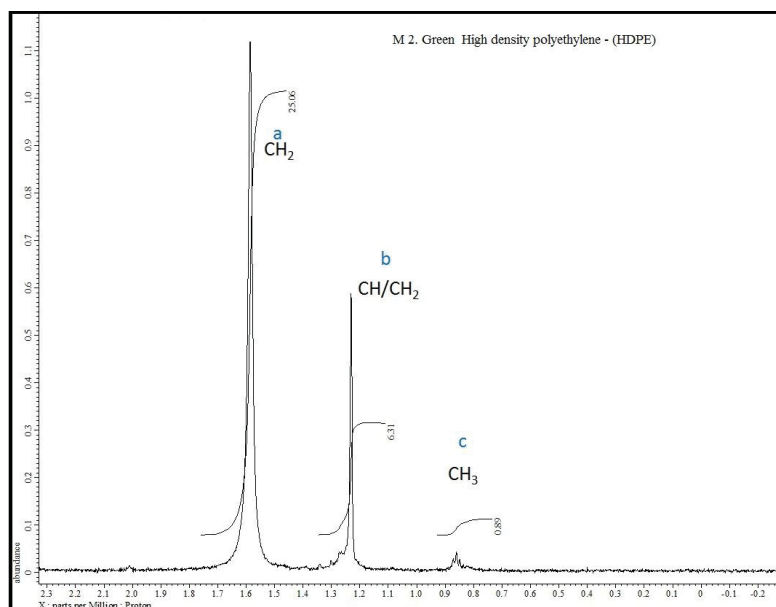


FIGURA 37: ESPECTRO DE RMN DO PEAD VERDE



FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2019)

As Figuras 38 e 39 mostram os espectros de RMN das amostras de PELBD fóssil e verde respectivamente. As análises das amostras de PELBD verde e fóssil mostram diferenças na intensidade do sinal localizado a 1,22ppm, o que pode estar associado a diferenças no número de ramificações entre os polímeros. Há um forte indício que a razão de monômeros eteno/buteno incorporada aos copolímeros é diferente. Como o DRX mostrou uma tendência do índice de cristalinidade da amostra verde ser um pouco mais cristalina, a ramificação do PELBD verde deve ocorrer de forma mais organizada do que na amostra fóssil. É importante salientar que o buteno

usado tanto no PELBD fóssil ou no PELBD verde, foi buteno fóssil, sendo a diferença apenas no eteno usado.

FIGURA 38: ESPECTRO DE RMN DO PELBD FÓSSIL

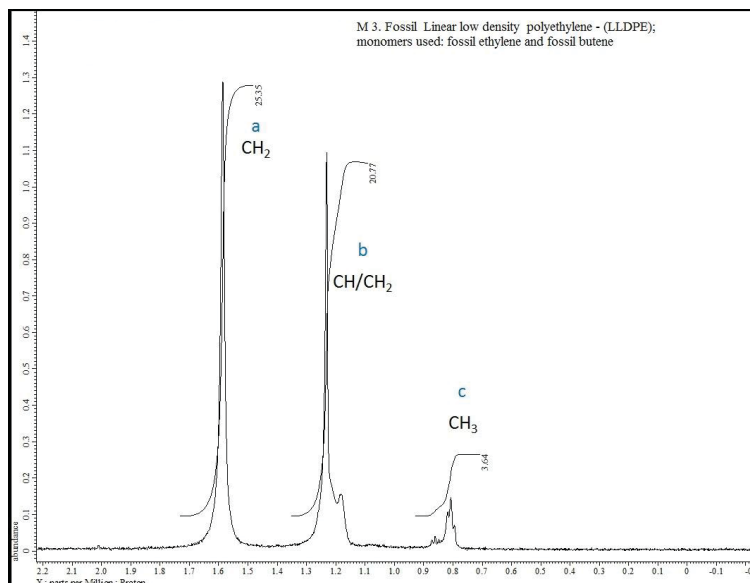
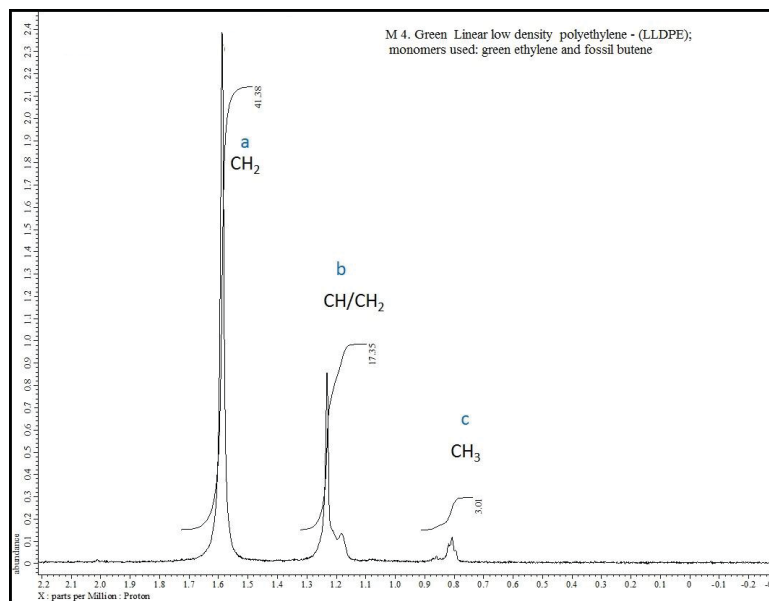


FIGURA 39: ESPECTRO DE RMN DO PELBD VERDE



FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2019)

6.2.7 CONCLUSÃO QUANTO À CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS PEAD E PELBD VERDE E FÓSSIL

As técnicas de FTIR e extração em hexano não puderam confirmar que os pares PEAD fóssil e PEAD verde ou os pares PELBD fóssil e PELBD verde são diferentes. No entanto, o TGA mostrou que o PEAD verde queima em ar sintético de forma distinta

do PEAD fóssil e que o polímero verde é mais estável termicamente. Pode ser dito que o PEAD verde é na verdade um compósito natural contendo aproximadamente 10% p/p de carga inorgânica, o que provavelmente o tornou mais resistente à queima. Por outro lado, apesar das diferenças no índice de cristalinidade (IC) dados pelo DRX serem muito pequenas e talvez não significativas, o IC do PEAD fóssil é maior do que do PEAD verde. Considerando que o PEAD verde pode ser considerado um compósito, esse resultado é coerente pois compósitos tendem a ser menos cristalinos do que os polímeros puros. Além disso, o RMN mostrou que as estruturas químicas do PEAD fóssil e PEAD verde são muito similares e portanto, as diferenças estão na composição (compósito com carga mineral) e não na estrutura química. Quanto às amostras de PELBD fóssil e verde, o TGA mostrou que queimam de forma muito semelhantes. O DRX mostrou pequenas diferenças no índice de cristalinidade, maior para o PELBD verde, talvez significativas já que o RMN mostrou que as estruturas são ligeiramente diferentes no que concerne às ramificações. Pode ser concluído que os pares PEAD fóssil e verde e PELBD fóssil e verde estudados apresentam sutis diferenças em suas estruturas. Esperaria -se que devido à utilização de eteno fóssil ou verde na síntese dos polímeros sutis diferenças fossem encontradas entre os pares PEAD fóssil e verde e PELBD fóssil e verde.

Apesar das propriedades mecânicas contidas nos data sheets dos pares PEAD fóssil e verde e PELBD fóssil e verde serem iguais, pode ser concluído que esses pares apresentam sutis diferenças em suas estruturas. As informações contidas nos data sheets das amostras de PEAD são as seguintes: índice de fluidez (ASTMD1525), densidade (ASTMD792), dureza shore D (ASTM 2240) e propriedades mecânicas em tração (ASTMD648), flexão (ASTMD790) e impacto (ASTM256). Assim, tanto o PEAD verde como o fóssil apresentam índice de fluidez de 7,2 g/10min, densidade de 0,959 g/cm³, tensão de escoamento de 30Mpa, tensão na ruptura de 18Mpa, módulo na flexão de 1375Mpa, dureza shore D 60 e resistência ao impacto de 355 J/m. As informações contidas nos data sheets das amostras de PELBD fóssil e verde são as seguintes: índice de fluidez (ASTMD1525), densidade (ASTMD792), temperatura de deflexão térmica (ASTMD648) e temperatura de amolecimento Vicat (ASTMD1525). Assim, tanto o PELBD fóssil como o verde apresentam densidade de 0,918 g/cm³, temperatura de deflexão térmica de 74°C e temperatura de amolecimento Vicat de 126°C. As temperaturas de deflexão térmica e de amolecimento Vicat indicam respectivamente as máximas temperaturas de trabalho em flexão e em compressão, respectivamente. O

índice de fluidez é inversamente proporcional ao peso molecular dos polímeros e assim, as amostras de PELBD apresentam maior peso molecular do que as de PEAD. Embora todas essas propriedades citadas dos data sheets sejam iguais, as sutis diferenças observadas nos pares PEAD fóssil e verde e PELBD fóssil e verde não chegam a afetar o desempenho dos materiais em termos macroscópicos pois são pequenas. O teor de C^3 - e C^4 - no eteno petroquímico não deve ser elevado mas de qualquer forma, o eteno verde tende a ser mais puro do que o eteno petroquímico.

Os documentos de patentes verdes de PEAD e/ou PELBD indicam o uso desses polímeros ou de PEAD para embalagens, setor automotivo e produtos médicos. No caso de implantes cirúrgicos, pequenas diferenças entre o PEAD fóssil e o verde poderia favorecer o desempenho do PEAD verde em termos de pureza dos polímeros. No entanto, o TGA mostrou que o PEAD verde possui em torno de 10% de resíduos minerais e o fóssil queima totalmente. Se fossem feitos testes de citotoxicidade nas amostras de PEAD fóssil e verde, talvez outras sutis diferenças pudessem ser constatadas nesses materiais. Não foi possível mostrar que o PEAD fóssil tende a sofrer mais reticulação do que o verde pois o RMN mostrou que as estruturas químicas são muito semelhantes. Assim, a hipótese que a indústria automobilística investe em peças de PEAD verde por conta dessa maior reticulação quando as peças produzidas com PEAD fóssil são expostas ao sol não foi comprovada. Embora nominalmente iguais, as sutis diferenças encontradas nos pares PEAD verde e PEAD fóssil e PELBD verde e PELBD fóssil não são suficientes para alterar propriedades tais como densidade e propriedades físicas dos respectivos materiais. Desta forma, a mistura dos polímeros verdes com os fósseis não altera o desempenho do PEAD e do PELBD verdes. O que chama a atenção é que mesmo os pares de polímeros PEAD fóssil e verde e PELBD fóssil e verde serem iguais, a prática comum é a mistura de 49% de polímero fóssil com o nominalmente igual de origem verde. Assim, essa mistura ocorre não para o ajuste de desempenho do polímero mas sim para aumentar o volume de material que nessas proporções é considerado verde e pode utilizar o selo I'm greenTM.

7 CONCLUSÃO

7.1 Patentometria

O IHH mostrou que EUA possui uma alta concentração (Coeficiente de Variação) de empresas detentoras de patentes sobre os polietilenos (PEAD e PELBD) e polipropileno verdes. No entanto o país não produz comercialmente esses polímeros o que mostra que o objetivo maior da P&D é deter a tecnologia e/ou ter ganhos com os royalties conferidos através da transferência de tecnologia.

Apesar de vários países serem detentores de patentes sobre os polietilenos (PEAD e PELBD) e polipropileno verdes, apenas o Brasil (BRASKEM) produz comercialmente os PE's verdes.

Embora alguns países detenham documentos de patentes verdes sobre os polietilenos (PEAD e PELBD) e polipropileno verdes, como utilizam outras fontes vegetais distintas da cana-de-açúcar, essas tecnologias não geram crédito de carbono.

A BRASKEM tem tido ganhos de capital com créditos de carbono desde de 2010, quando começou a produção de eteno verde oriundo da cana-de-açúcar.

Desde de 2010 a BRASKEM tem obtido lucros extraordinários na B3, já que desde 2007 a empresa se tornou de capital aberto (S.A).

O preço médio das BRKM5, ações verdes da Braskem na B3, aumentou de 2010 a 2018. Com a especulação financeira do ativo BRKM5 no período de 2012 a 2018 o preço médio das ações teve um aumento de 268%.

Ao analisar o DRE da Braskem, dos períodos 2007 a 2010, observou-se que a empresa teve seus lucros aumentados, considerando que em 2010 foi lançado comercialmente a produção de PE verde. Porém, de 2011 a 2014 o crescimento foi menor devido às oscilações da taxa nominal de câmbio. No entanto, essa desvalorização do real foi agravada com a crise financeira que ocorreu no Brasil no período de 2015 até o presente momento, o que reduziu os lucros contábeis da empresa.

Ainda em relação à análise do DRE da BRASKEM pode ser observado que é papel do governo promover as políticas econômicas, dentre as quais a política cambial, buscando o equilíbrio do preço da moeda, de forma a melhorar a qualidade de vida dos agentes econômicos (empresas, famílias e governo).

Embora a BRASKEM tenha ganhos de capital com créditos de carbono muito maiores do que o seu DRE, não existe transparência das atividades de negociação do ativo BRKM5.

Embora a BRASKEM tenha ganhos de capital com créditos de carbono muito maiores do que o seu DRE, não existe transparência das atividades de negociação do ativo crédito de carbono, já que a negociação realizada na bolsa do Rio de Janeiro é fictícia.

Apesar da produção de eteno verde na BRASKEM no período de 2010 a 2018 ser de 200.000 t/ano e considerando que a partir do eteno verde a empresa pode produzir polietilenos polipropilenos e vários outros polímeros, foi verificado que não há interesse real da empresa em produzir novas patentes ou aumentar a produção de polímeros verdes.

Os investimentos da empresa BRASKEM no que concerne a polímeros verdes são especulativos, e favorecem o crescimento dos lucros na B3.

A estratégia de marketing da empresa BRASKEM com o uso da marca registrada I'mGreenTM confere lucros aos clientes empresariais que utilizam esse selo promovendo assim uma imagem positiva de suas empresas.

7.2 Caracterização dos polímeros

A extração em hexano das amostras na forma de grânulos de PEAD e de PELBD verdes perderam menos massa do que as dos polímeros fosseis. No entanto, como a diferença é muito pequena (0,08% par PEAD e 0,05% para PELBD) não se pode dizer que essa técnica mostrou diferenças entre os pares principalmente porque a extração foi feita com grânulos e não com os polímeros moídos, ou seja, foi superficial.

Os espectros de FTIR e o DSC dos pares PEAD verde e fóssil e PELBD verde e fóssil não mostraram diferenças significativas entre esses dois pares.

A termogravimetria (TGA) mostrou que o PEAD verde é mais estável termicamente do que o fóssil e que queima de modo distinto do PEAD fóssil. Enquanto a amostra fóssil queima totalmente, a verde fica com um resíduo mineral de aproximadamente 10%, ou seja, pode ser considerado um compósito natural.

O TGA não mostrou diferenças significativas entre a queima do PELBD fóssil e o verde.

O DRX mostrou diferenças pouco significativas entre o índice de cristalinidade dos polímeros PEAD verde e fóssil e PELBD verde e fóssil. No entanto, como o RMN mostrou que as estruturas químicas do PEAD verde e fóssil são praticamente iguais e que há diferenças entre as ramificações do PELBD verde e fóssil, o maior índice de cristalinidade do PELBD verde sugere que o polímero verde é mais cristalino do que o fóssil.

Pode ser concluído que os pares PEAD fóssil e verde e PELBD fóssil e verde estudados apresentam sutis diferenças. Enquanto o PEAD verde pode ser considerado um compósito natural contendo aproximadamente 10% de carga mineral, o PEAD fóssil é puro, ou seja, há diferenças em suas composições. Além disso, o PELBD verde possui ramificações um pouco distintas do PELBD fóssil possivelmente devido à diferença da incorporação de buteno em sua estrutura, ou seja, as estruturas químicas são um pouco distintas. No entanto, essas diferenças não são suficientes para alterar propriedades físicas dos dois pares de polímeros e portanto, macroscopicamente podem ser considerados iguais.

7.3 Contatos com a empresa BRASKEM

Durante a visita técnica foi possível confirmar que os pares de amostras de PEAD fóssil e verde e das amostras PELBD fóssil e verde são polimerizadas com sistema catalíticos idênticos e condições de polimerização iguais, sendo os pares realmente polímeros nominalmente iguais.

Foi observado que embora exista uma ferrovia para o transporte do etanol da cana-de-açúcar de São Paulo para o Rio Grande do Sul, é utilizado o transporte rodoviário. Assim, no ciclo total da produção de eteno verde, deveria ser descontado as emissões provocadas durante esse transporte, o que alteraria de forma negativa o balanço de crédito de carbono.

8 SUGESTÕES

- 1- Determinar através de cromatografia de permeação em gel (GPC) o peso molecular (M_n e M_w) e a polidispersão (M_w/M_n) dos pares de polímeros estudados (PEAD fóssil e verde e PELBD fóssil e verde) para completar a caracterização dos materiais.
- 2- Fazer testes de citotoxicidade nas amostras de PEAD fóssil e verde para determinar se o uso do PEAD verde em implantes cirúrgicos é mais indicada devido a se tratar de um polímero de origem verde e assim, justifica o seu mais alto preço.
- 3- Acompanhamento dos índices para o ativo verde BRKM5 nas bolsas de Chicago, Boston, Nasdaq, Califórnia e Londres.
- 4- Estudos sobre os escopos os quais permitirão comparar os indicadores de intensidade carbônica intrasetorial considerando empresas do mesmo setor ou subsetor para o escopo 1 (combustão móvel, combustão estacionária, fugitivas) e escopo 2 (aquisição de energia elétrica).
- 5- Estudo sobre o Balanço de Patrimonial da empresa nos anos 2007 a 2019 bem como os ganhos em capitais.
- 6- Solicitar os relatórios de inventários da Braskem à FGVces e realizar estudos dos relatórios referentes aos anos 2010 a 2018, para verificar se as emissões de CO_2 reduziram, se a empresa comprou no Cap and Trade créditos de C ou investiu em MDL para abater emissões de CO_2 , caso as emissões tenham aumentado.
- 7- Estudar os relatórios de inventários realizados pela FGVces no que se refere ao ganho real em EC\$ para que sejam identificados os lucros em créditos de CO_2 .
- 8- Estudar a legislação ambiental brasileira para verificar se há um órgão regulador e fiscalizador, de forma que as empresas reduzam suas emissões. O Índice de CO_2 que é ranqueado e divulgado pela B3 precisa ser certificado pelo órgão

regulador, evitando desta forma que as empresas utilizem de artifícios que aumentam os seus lucros sem de fato contribuir para a redução de emissões.

- 9- Divulgar este trabalho através de artigos para alcançar um maior número de pessoas que possam de alguma forma mostrar ao governo a importância da promoção de políticas públicas para o desenvolvimento de tecnologias verdes, colocando o Estado de fato aliado às empresas, de forma que o desenvolvimento sustentável possa ser alcançado.
- 10- Pesquisar se o a empresa Braskem obtém lucros com o lote BRKM5 no mercado primário, ou se as negociações já estão no mercado secundário, ou seja, se o lote BRKM5 já foi novamente dividido. Assim será possível determinar se a Braskem utiliza algum mecanismo dentro do Sistema Financeiro para aumentar seus lucros, não respeitando a LOX.

9 REFERÊNCIAS

- ABIPLAST (2014). **Relatório Estatístico para a Indústria do Plástico no Brasil**. Disponível em: < <http://www.abiplast.org.br/site/estatisticas>>. Acessado em 23 de Dez de 2015.
- ARNANDHA, Yudhi et al. **Physical and mechanical proerties of WPC board from sengon sawdust and recycle HDPE plastic**. Editora Elsevier, Revista Science Direct, 2016.
- ASSAF, Alexandre Neto. **Mercado Financeiro**. 12ª edição. São Paulo. Editora: Atlas, 2012.
- BALAT, M.; BALAT, H. Recent trends in global production and utilization of bioethanol fuel. *Applied Energy*, 86, p. 2273–2282, 2009.
- BARNEY, J. **Firm Resource-based theories of competitive advantage: A temyaeear retrospective on the resouce-based view**. *Journal of Management*, v. 17, n.1, 2001.
- BASTOS, V. D. **Biopolímeros e polímeros de matérias-primas renováveis alternativos aos petroquímicos**. *Revista do BNDES*, 14(28), 201-234, 2007.
- BASTOS, Valéria D. “**Etanol, alcoolquímica e biorrefinarias**”. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, 25, p. 5-38, mar. 2007.
- BRASKEM S.A - **Website do polietileno verde**. Disponível em <www.braskem.com.br/plasticoverde/_HOME.html> Acessado em 10 janeiro de 2016.
- BRASKEM - **EVA** - Disponível em < <https://www.braskem.com.br/detalhe-noticia/Braskem--nova-resina-EVA-revoluciona-o-segmento-calcadista>> Acessado em 10 de dez de 2017 as 16 horas.
- BRASKEM: **Relatório de gestão** - Disponível em < www.braskem.com.br/relatoriodegestão> Acessado em 08 de dez de 2017 as 22 horas

BRASKEM: **Polietileno verde.** Disponível em <[www.
http://www.braskem.com.br/plasticoverde/principia.htm](http://www.braskem.com.br/plasticoverde/principia.htm)>. Acessado em 26 de mar 2018 as 10 horas.

BRITO, G. F et al. **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes.** Revista Eletrônica de Materias e Processos, v.6, p. 127-139. 2011. Disponível em:<<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/222/204>> Acessado em 20 de Dez de 2015.

BRITO, B. S. L et al. **Preparation, morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers.** Cellulose, v. 19, n.5, p.1527-1536, 2011.

BRITO, G. F. et al. **Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M. & MELO, T. J. A. (2011). **Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes.** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 6(2), 127-139, 2011.

Bruice, P.Y. *et al.*, **Química Orgânica.** Ed. Prendice Hall, 2004.

BILLMEYER JR, F. **Textbook of polymer Science.** Wiley- Interscience, Second Edition New York, USA, 1971.

Bolsa de Valores de São Paulo - **B3: Índice de Sustentabilidade.** Disponível em<http://www.b3.com.br/pt_br/market-data-e-indices/indices/indices-de-sustentabilidade/> Acessado em 13 de Jan de 2018.

BVRIO - Bolsa Verde do Rio de Janeiro. Disponível em<<https://www.bvrio.org/jsp/wordpress/html/clima/home/index-en.jsp>> Acessado em 14 de Jan de 2018.

BOTHAST, R. J. e SCHLICHER, M. A. **Biotechnological processes for conversion of corn into ethanol.** Applied Microbiology and Biotechnology, v.67, n.1, p.19-25. 2005.

CARDONA, C. A. e SÁNCHEZ, Ó. J. **Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks**. Bioresource Technology, v.99, n.13, p.5270-5295. 2007.

CANEVAROLO, Sebastiao V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo, Editora: Artliber, 2ª edição p. 18, 2006.

COUTINHO, Fernanda et al. **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**. Revista Ciencia e Tecnologia, v. 13, n 1, p. 1-13, 2003. Disponível em< <http://www.scielo.br/pdf/po/v13n1/15064.pdf>> Acessado em 09 de jan de 2016.

CORRADINI, E., LOTTI, C., MEDEIROS, E. S. D., CARVALHO, A. J. F., CURVELO, A. A. S. e MATTOSO, L. H. C. **Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.15, p.268-273. 2005.

CHENG, H. N.; GROSS, R.A. **Green polymer chemistry: biocatalysis and biomaterials**.DC: ACS Symposium Series, 2010.

CRA. **Telling the Positive Story of Corn**. Corn Refiners Association 2010 Annual Report. 2010.

DANYADI, LIVIA et. al. **WOOD FLOUR FILLED PP COMPOSITES: COMPATIBILIZATION AND ADHESION**. Disponível em: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00504125>. Acessado em 23 mar as 18h.

DA FONSECA, B. **Reciclagem mecânica de PEAD obtido a partir de sacolas plásticas**. Dissertação mestrado - EP/UFRJ. Rio de Janeiro, 2011.

DE PAOLI, Marco Aurelio. **Degradação e Estabilização de polímeros**.2ª edição. São Paulo. Editora: Artliber, 2008.

EUROPEAN BIOPLASTICS - **Driving the evolution of plastics**. 2011. 7 p. Disponível em http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2011/04/EuBP_image_brochure_2011.pdf Acessado em 11 de jan de 2016.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2010). **EUA confirmam etanol como biocombustível avançado.**

Disponível em <http://g1.globo.com/Noticias/Ciencia/0,,MUL1475739-5603,00-EUA+CONFIRMAM+ETANOL+COMO+BIOCOMBUSTIVEL+AVANCADO.html> Acesso em 09 de abril de 2018.

FALCONE, B. M. D. et al. **Panorama Setorial e Perspectivas na Área de Polímeros Biodegradáveis**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.17, n. 1, p. 5-9, 2007.

FERREIRA, GONÇALVES DOMINGUES Flavia et al. **EFFECT OF THE RADIOLITICA STERILIZATION IN POLYETHYLENE/STARCH BLENDS**. Editora Elsevier, Revista Química Nova, Vol 31, nº5, 2008.

FENABRAVE. **ÍNDICES E NÚMEROS**. Disponível em: < www.fenabreve.org.br>. Acesso em 02 de fev de 2018 as 22 h.

FUNDAÇÃO ESPAÇO ECO (FEE). **Eco-efficiency comparison of the ethylene production process as of the petrochemical and ethanol-chemical routes. 2007**. Disponível em: < www.iccwbo.org> Acessado em 10 de janeiro 2016.

FURUMOTO, Y; HARADA, Y; TSUNOJI, N; TAKAHASHI, A; FUJITANI, T; IDE, T; SADAKANE, M; SANO, T. **Effect of acidity of ZSM-5 zeolite on conversion of etanol to propylene**. Appl. Catal., A, v. 399, p. 262-267, 2011.

GIANNETTI, B. F. & de ALMEIDA, C. M. V. B. **Ecologia industrial: conceitos, ferramentas e aplicações**. Editora: Edgard Blücher. São Paulo, 2006.

GEYER, Roland; BLASS Vered Doctori. **The economics of cell phone reuse and recycling**. Int J Adv Manuf Technol. V. 47, p. 515 – 525, 2010.

GONÇALVES, N. STEPHANIE et. al. **STUDY OF COMPOSITES PRODUCED WITH RECOVERED POLYPROPYLENE AND PIASSAVA FIBER**. Revista Material, vol. 20, nº 1. São Carlo, 2017.

HAN, C. C.; KRAMER, H. et al. **Morfologies and kinetcs of isothermal crystallization for green polymer blends comprising PHBV and ENR: influence of rubbery phase**. International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. v.3, n.1, 2011.

HARADA, J. **Moldes para a injeção de termoplásticos: Projetos e princípios básicos**. São Paulo-SP. Editora Artliber, p. 308, 2004.

HEINZEN, D. A. D. M.; MATTOS, A. P. M. N.; CAMPOS, L. M. D. S. & PALADINI, E. P. (2011). **Estudo de viabilidade de produto inovador “verde” para o mercado consumidor comum**. *Revista Gestão Organizacional*, 4(2), 122-131.

HOLLIDAY, G. L., ALMONACID, D. E., MITCHELL, J. B. O. e THORNTON, J. M. **The Chemistry of Protein Catalysis**. Journal of Molecular Biology, v.372, n.5, p.1261-1277. 2007.

IORDANSKII, A. L.; KAMAEV, P.P. **Water transport phenomena in green and petrochemical polymers**. Differences and similarities. Desalination, v. 126, 1999.

J.V. Gulmine, et. al. **Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering**. Polym. Degrad. Stabil. Pg 385-397. USA, 2007.

INGLEDEW, W. M. **Alcohol production by Saccharomyces cerevisiae: a yeast primer**. In: (Ed.). The alcohol textbook. 3rd. ed: UK: Nottingham University Press, 1999. Alcohol production by Saccharomyces cerevisiae: a yeast primer.

KELSALL, D. R. e LYONS, T. P. **Grain dry milling and cooking procedures: extracting sugars in preparation for fermentation**. In: (Ed.). THE ALCOHOL TEXTBOOK. A reference for the beverage, fuel and industrial alcohol industries:

Nottingham University Press, 2003. Grain dry milling and cooking procedures: extracting sugars in preparation for fermentation.

KRISHNAN, M. S., TAYLOR, F., DAVISON, B. H. e NGHIEM, N. P. **Economic analysis of fuel ethanol production from corn starch using fluidized-bed bioreactors**. Bioresource Technology, v.75, n.2, p.99-105. 2000.

IWAMOTO, M. One step formation of propene from ethene or ethanol through metathesis on Nickel Ino-loaded Silica. **Molecules**, v. 16, p.7844-7863, 2011.

KWIATKOWSKI, J. R., MCALOON, A. J., TAYLOR, F. e JOHNSTON, D. B. **Modeling the process and costs of fuel ethanol production by the corn dry-grind process**. Industrial Crops and Products, v.23, n.3, p.288-296. 2006.

LANCELLOTTI, A. **Bioplastics in Brazil: Beyond the Green Speech**. Frost & Sullivan, 2010.

LEONEL, M. e CEREDA, M. P. **Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v.22, p.65-69. 2002.

LIMA, J.L et al. **Setor Sucroalcooleiro: Álcool**. Informe Setorial , nº 5. BNDES, 1995

MARK, H. F et al. **Polymerization Procedures** - Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, v.12, John Wiley, New York, 1988.

MARK, J. **Physical of Polymers Handbook**. Springer Science-business media LLC, second edition, USA 2007.

MENEGUETTI, N.A. **A Reconstrução Produtiva do Setor Sucroalcooleiro no Brasil de 1975 a 1999**. Dissertação de mestrado, UEM, 1999.

MOHANTY, A.; MISRA, M.; DRZAL, L. **Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world**. Journal of polymers and the Environment, v. 10, n.1-2, p. 19-6, 2002.

MOHANTY, A. et al. **Effect of mapp as a coupling agent on the performance of jute-pp composites**. Journal of Reinforced Plastics and Composites, v. 23, n. 6, p. 625-637, 2005.

MORAIS, S.P.; GARCIA, J.C.R. **O estado da arte da patentometria em periódicos internacionais da ciência da informação**. 4º EBBC, Recife, 14 de junho, 2014.

NARAJAN, R. **Drivers & Rationale for Use of Biobased Materials Based on Life Cycle Assessment (LCA)**. Global Plastics Environmental Conference, Detroit, February 18-19, 2004.

NEVES, M.F.; TROMBIN, V. G.; CONSOLI, M. A. Measurement of sugar cane chain in Brazil. **International Food and Agribusiness Management Review**. v. 13. n. 3. p. 37-54, 2010.

NEXANT INC. Chemsystems Perp Program: **Report Abstract – Green propylene**: PERP 07/08S1, New York, April de 2009, 10p.

NIGAM, P. S.; SINGH, A. **Production of liquid biofuels from renewable resources**. **Progress in Energy and Combustion**. Science Elsevier Ltd, , fev. 2011.

NICHOLS, N. N., MONCEAUX, D. A., DIEN, B. S. e BOTHAST, R. J. **Production of Ethanol from Corn and Sugarcane**. In: J. W. E. Al. (Ed.). Bioenergy: ASM Press, Washington, DC, 2008. Production of Ethanol from Corn and Sugarcane.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT - OECD. **Relatório mundial anual**. Disponível em: < www.oecd.org/reitorio > Acessado em 22 de ago 2017 as 23 horas.

O'KEEFE, J. **Identification of polymer by IR Spectroscopy**. Publication Rubber World 2004. Disponível em:
www.thefreelibrary.com/identification_of_polymer_by_IR_spectroscopy. Acessado em jan de 2019 as 20h.

Pavia, D.L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. Ed. Cengage Learning, 2010.

PEREIRA, C. A. **O fluxo e as dimensões socioespacial e socioinstitucional do conhecimento em Ciência, Tecnologia & Inovação: um estudo patentométrico da produção tecnológica da Unicamp**. Dissertação (Mestrado em Ciência da Informação) Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Campinas, SP, 2008.

PETROBRAS. **RELATÓRIO ANUAL- NOSSAS OPERAÇÕES**. Disponível em: www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/complexo-petroquimico-do-rio-de-janeiro-comperj.htm. Acessado em 20 de fev 2018 as 22h.

PLASTICS EUROPE. **Eco-profiles of the european plastics industry: high density polyethylene (HDPE)**, 2011, p. 15. Disponível em: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2014.aspx> Acessado em 10 de janeiro de 2016.

PIMENTEL, D; PATZEK, T.W. **Ethanol production using corn, switchgrass and wood; biodiesel production using soybean and sunflower**. *Natural Resources Research*, v.14, p.65-76, 2005.

PINDYCK, Robert S. **Microeconomia**. 7ª Edição. São Paulo, Editora: Prentice Hall, 2010.

QUINTERO, J. A., MONTROYA, M. I., SÂNCHEZ, O. J., GIRALDO, O. H. e CARDONA, C. A. **Fuel ethanol production from sugarcane and corn: Comparative analysis for a Colombian case**. *Energy*, v.33, n.3, p.385-399. 2008.

RAMALHO FILHO, R. **Do Proálcool a Valorização Integral da Cana-de-açúcar em Alagoas**. p. 235-257. In: *Ecologia e Desenvolvimento*. Rio de Janeiro: APED, 1992.

REIS, G. G. et al. **Inovação no Desenvolvimento de Plásticos "Verdes" e com menores CarbonFootprints: O caso do Polietileno de álcool de cana de açúcar da Braskem.** ANPAD - Estudos em Estratégia IV Encontro, 2009.

RODRIGUES, R. A. José. **DO ENGENHO À BIORREFINARIA. A USINA DE AÇÚCAR COMO EMPREENDIMENTO INDUSTRIAL PARA A GERAÇÃO DE PRODUTOS BIOQUÍMICOS E BIOCOMBUSTÍVEIS.** Química Nova, vol 34, n. 7, 2011- Unicamp.

ROEHR, M. **The Biotechnology of Ethanol: Classical and Future Applications:** WILEY-VCH Verlag GmbH. 2001.

SENSO CORRETORA. ***Etanol a estrela brasileira.* 2007.** Disponível em:
< www.sensocorretora.com.br > Acesso em 9 de abril de 2018 as 23 h.

SHIKIDA, P.F. **A evolução diferenciada da agroindústria canavieira no Brasil de 1975 a 1995.** Cascavel: Edunioste, 1998. 191 p.

SCOTT, G. **Green polymers.** Polymer Degradation and Stability, v. 68, n. 1, 2000.

T.H.Costa. **“Novas perspectivas: polímeros, pesquisa e desenvolvimento”** , **Monografia do III Concurso de Monografias do Dia Nacional do Químico.** Conselho Regional de Química, RJ/ES, 1996, p. 7 - 19.

USPTO - **United States Patent and Trademark Office.** Disponível em <
<http://assignment.uspto.gov/>> Acessado em 16 fev de 2016.

USPTO: **Structure e formulae** - UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE. Disponível em: < www.uspto.gov > Acessado em 06 de dez de 2017 as 23 horas.

UNICA. **Memória cana-de-açúcar: origem da atividade - 2006.** Disponível em
<www.unica.com.br> Acessado em 10 de dez de 2017 as 10 horas.

VILAPLANA, F.; STRÖMBERG, E.; KARLSSON, S., **Environmental and resource aspects of sustainable biocomposites**. Polymer Degradation and Stability, 95, pp. 2147- 2161, 2010.

WIPO- **World Intellectual Property Organization**, 2015. Disponível em<<http://www.wipo.int/pct/pt/>> Acessado em 11 de fevereiro de 2016.

SHIGUTI, A. Wandereley. **Apostila de Estatística,2006**. Disponível em <HTTP://http://www.inf.ufsc.br/~paulo.s.borges/Download/Apostila5_INE5102_Quimica.pdf>. Acessado em 20 de mar de 2018 as 14 horas.

VARVARIN, A. M.; KHOMENKO, K. M.; BREI, V. V. **Conversion of n-butanol to hydrocarbons over H-ZSM-5, H-ZSM-11 H-L, and H-Y zeolites**. Fuel, v. 106, p. 617-620, 2013.

ZBINDEN, R. **Infrared Spectroscopy of High Polymer**. Academic Press, Inc. Second Printing, USA 1969.